FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

142. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 18 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 142 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 2

Originalabhandlungen.

	Seite
Musil, A., und **R. Pietsch**, Die Fällung des Kobalts mit Arsanilsäure . . .	81
Pietsch, R., Qualitativer Kupfernachweis mit Arsanilsäure	85
Wohlmann, E., Beiträge zur Silicatanalyse. Eisen- und Titanbestimmung durch Titration	88
Nielsch, W., und **G. Böltz**, Zur photometrischen Bestimmung des Kupfers mit Bromwasserstoffsäure. Mit 3 Textabbildungen	94
Nielsch, W., und **G. Böltz**, Die photometrische Bestimmung des Eisens mit Bromwasserstoffsäure. Mit 3 Textabbildungen	102
Nielsch, W., und **G. Böltz**, Eine neue photometrische Zinnbestimmung mit Bromwasserstoffsäure. Mit 3 Textabbildungen	109
Holzapfel, L., und **G. Gottschalk**, Silicium- und Halogen-Schnellanalysenverfahren für fluorhaltige siliciumorganische Verbindungen	115

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Die Fällung des Kobalts mit Arsanilsäure.

Von
A. Musil und R. Pietsch.

(Eingegangen am 6. Februar 1954.)

In Fortführung der Arbeiten über die Fällungsmöglichkeiten mit Arsanilsäure wurde Kobalt in die Untersuchungen einbezogen.

Kobalt fällt mit Arsanilsäure bzw. Atoxyl in neutraler bis schwach saurer Lösung als hellvioletter schleimiger bis pulveriger Niederschlag aus, der sich rasch am Boden des Fällungsgefäßes absetzt.

Als Metallsalzlösung wurde eine solche von $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (p. a., Merck) in Wasser verwendet. Der Titer wurde durch Eindampfen und Glühen bei 540—600° C bis zur Gewichtskonstanz[5], ferner durch Elektrolyse und Titration mit Komplexonlösung bestimmt. Ein Milliliter der Standard-Kobaltlösung enthielt 6,62 mg Kobaltmetall.

Als Fällungsreagens wurde wie früher[3] eine halbmolare Atoxyllösung verwendet, die durch Auflösen der entsprechenden Menge reinster umkristallisierter Arsanilsäure in Natronlauge zum p_H-Wert 6,8 hergestellt wurde.

Die Fällung von Kobalt erfolgt in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung. Bei Untersuchung dieser Abhängigkeit wurde zur Ermittlung des p_H-Wertes jeweils das Filtrat mit einem p_H-Meter (Chinhydronelektrode und Kalomelelektrode) gemessen. Mercks Spezialindicatorpapier zeigt Schwankungen, die zumindest eine Nacheichung der Farbskala unter den gegebenen Bedingungen nötig machen. Eine quantitative Fällung erfolgt bei $p_H = 6{,}8$—$7{,}0$ und darüber in der Hitze rasch, in der Kälte langsamer. Infolge dieses größeren Zeitbedarfes zur Erreichung der quantitativen Fällung in der Kälte wurden die Versuche im folgenden nur in der Hitze durchgeführt. Zur quantitativen Fällung ist stets ein Überschuß an Atoxyl nötig, der in der Kälte etwas größer sein muß als in der Hitze. Vom Zeitfaktor und dem etwas geringeren Atoxylbedarf in der Hitze abgesehen, tritt jedoch sowohl in der Hitze als auch in der Kälte eine quantitative Fällung ein.

Bei Durchführung der Untersuchungen hat es sich als günstig gezeigt, das Fällungsmittel erst der fast siedenden Lösung zuzugeben, da hierbei die Fällung sofort flockig auftritt, während sie bei Zugabe in der Kälte schleimig ist und erst allmählich flockig wird.

Die Filtration des ausgefallenen Niederschlages erfolgt am besten auf Blaubandfilter mit oder ohne Zusatz von Filterschleim, nötigenfalls auch

durch Glasfiltertiegel 1 G 4, die jedoch sehr leicht verstopfen und daher das Filtrieren größerer Mengen bzw. das Auswaschen sehr erschweren.

Zur Fällung von 20 mg Kobalt sind rund 10 ml 0,5 m Atoxyllösung nötig. Abweichend von den Verhältnissen bei der Kupferfällung wird die Kobaltlösung bei Zugabe des Fällungsmittels sauer, der p_H-Wert sinkt also. Wenn z. B. die Kobaltlösung vor dem Zusatz des Fällungsmittels den p_H-Wert 7 und die zugesetzte Atoxyllösung den p_H-Wert 6,8 besaßen, so wurde im Filtrat ein p_H-Wert von 5,7 gemessen. Aus diesem Grunde ist es zwecklos, eine saure Kobaltlösung bereits vor dem Zusatz des Fällungsmittels genau auf den zur Fällung nötigen p_H-Wert 7 zu bringen. Das Auftreten freier Säure bei der Fällung ist durch die Bildung eines neutralen Kobaltarsanilates zu erklären; dadurch wird das letzte Wasserstoffatom der Säure, das im Atoxyl noch vorhanden ist, frei und erniedrigt als Ion den p_H-Wert der Lösung.

Das Einstellen des p_H-Wertes kann entweder dadurch erfolgen, daß man der Lösung Natriumacetat zusetzt oder dadurch, daß man die freie Säure direkt durch Lauge gegen einen geeigneten Indicator neutralisiert. Das Abpuffern der Säure durch Natriumacetat erfordert jedoch große Mengen dieses Salzes, und zwar um so mehr, je mehr Kobalt vorhanden ist. So braucht man bei 20 mg Kobalt etwa 6—7 g wasserfreies Natriumacetat, um den gewünschten p_H-Wert zu erhalten, wenn man von einer neutralen Lösung ausgeht.

Bei der Neutralisation mit Alkalilauge ist das Merck-Spezialindicatorpapier vom p_H-Bereich 5,4—8,0 sehr gut brauchbar, da unter den angegebenen Arbeitsbedingungen die Farben um p_H 7 den potentiometrisch gemessenen Werten entsprechen. Nach erfolgter Fällung setzt man der Lösung also so lange frisch bereitete 0,5 n Natronlauge zu, bis das Indicatorpapier $p_H = 6{,}8$—$7{,}0$ anzeigt.

Man kann den Niederschlag nach dem Filtrieren ohne weiteres mit reinem Wasser waschen; das Wasser muß jedoch unbedingt den p_H-Wert 7 oder mehr besitzen. Da dies in einem chemischen Laboratorium aber beim destillierten Wasser bzw. beim Wofatitwasser gewöhnlich nicht der Fall ist, setzt man dem Wasser einen Tropfen Neutralrotindicator und so viel ganz verdünnte Natronlauge zu, daß die Farbe der Lösung nach Reingelb umschlägt.

Zur Mengenbestimmung wurde der gefällte Niederschlag nach Auflösung in Salzsäure mit Komplexon III (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) titriert. An sich löst sich der Niederschlag in Salzsäure sehr leicht. Die Lösung in verdünnter Säure ist rosa, die in konzentrierter Säure blau gefärbt[1]. Das Filter bzw. der eventuell vorhandene Filterschleim erschweren jedoch die Auflösung in verdünnter Salzsäure. In konzentrierter Säure, bzw. unter solchen Bedingungen, daß eine blaue Lösung entsteht, erfolgt die Auflösung dagegen glatt. Man erreicht die

blaue Lösung mit einer Salzsäure, die nicht verdünnter als 1:1 ist, wenn der Niederschlag samt dem Filter in dieser Säure erwärmt wird. Praktisch läßt sich dies am besten so ausführen, daß man Filter samt Niederschlag mit 5—20 ml Salzsäure 1:1 in einem Becherglas übergießt, dann am Asbestdrahtnetz so lange mit einem Uhrglas bedeckt erhitzt, bis die zuerst rosa gefärbte Lösung blau wird. Dann wird mit Wasser verdünnt und nach etwa 15—20 min langem Stehen auf dem Wasserbad titriert. Wir hielten uns bei der Kobalttitration im allgemeinen an die von FLASCHKA[2] gegebene Arbeitsvorschrift. Wie sich dabei zeigte, ist der Verbrauch an Maßflüssigkeit etwas temperaturabhängig. Man muß daher bei möglichst konstanter Temperatur arbeiten. Wir wählten die Temperatur $25 \pm 5°$ C als Arbeitstemperatur und hielten sie sowohl bei der Titerstellung der verwendeten Komplexonlösung als auch bei sämtlichen vorkommenden Titrationen ein.

Bei der Neutralisation der Salzsäure mit Natronlauge muß man sehr darauf achten, daß kein Kobalthydroxyd ausfällt. Man verwendet deshalb Methanilgelb als Indicator und fügt anfangs starke, gegen Ende schwache Natronlauge zu, bis die Indicatorfarbe gerade umschlägt. Ein einmal ausgefallenes Kobalthydroxyd löst sich nur mehr sehr schwer auf und kann beträchtliche Fehler verursachen. Nach der Neutralisation versetzt man die Lösung, der Arbeitsvorschrift von FLASCHKA[2] entsprechend, mit etwa 1—2 ml kalt gesättigter Ammonacetatlösung, fügt Murexid in fester Verdünnung mit Natriumchlorid (1:200) und so lange Ammoniak zu, bis die Farbe des Indicators von rot nach gelb umschlägt. Nun kann mit Komplexon III-Lösung titriert werden. Bei größerem Verbrauch an Maßlösung ändert sich die Farbe des Indicators durch freiwerdende Säure allmählich nach rot, ohne daß der Umschlag bereits erfolgt ist. Diese Farbe wird durch neuerlichen Zusatz von Ammoniak während der Titration wieder in gelb übergeführt. Auf diese Weise kann man den Endpunkt an dem sehr scharfen Umschlag von Orange nach Blauviolett erkennen.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Kobalts eignet sich weder der getrocknete noch der geglühte Niederschlag. Über die Zusammensetzung des Niederschlages sowie über den Mechanismus der Fällung sind noch Arbeiten im Gange, über deren Ergebnis zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden soll.

Beim Verglühen des Kobaltarsanilates verbleibt ein leuchtend violetter Rückstand, der mehr oder weniger viele schwarze Stellen aufweist. Bei dem Kobaltgehalt von etwa 40 mg schwankt die Auswaage zwischen 100 und 125 mg. Je mehr schwarze Stellen im Niederschlag entstehen, desto leichter wird er. Beim Glühen bis zu 1000° C tritt aber keine wesentliche Veränderung mehr ein. Es hinterbleibt somit nicht eine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge von mindestens zwei Verbindungen. Die

Analyse des mechanisch abgetrennten, meist größeren violetten Teiles ergab, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen[4], daß wahrscheinlich $Co_2As_2O_5$ vorliegt. Da es nicht gelingt, die Verbindung rein zu erhalten, ist die gravimetrische Bestimmung auf diesem Wege nicht durchführbar.

Durchführung der Fällung.

Die neutrale, salz-, schwefel-, oder wenn nötig auch salpetersaure Kobaltlösung wird auf 200 ml verdünnt, der größte Teil der freien Säure mit frischbereiteter Natronlauge gegen Methylrot so abgestumpft, daß die Indicatorfarbe noch rosa bleibt. Dann wird zum Sieden erhitzt, für je 20 mg Kobalt 10 ml halbmolare Atoxyllösung (p_H 6,8) zugesetzt und die Flamme entfernt. Die bei der Fällung entstandene freie Säure wird mit frischbereiteter halbmolarer Natronlauge neutralisiert und die Lösung auf p_H 7 gebracht. Nötigenfalls wird noch eine kleine Menge Filterschleim (für die quantitative Analyse) eingerührt und nach neuerlichem kurzem Aufkochen auf Blauband filtriert. Hierauf wird mit Waschwasser vom p_H-Wert 7 gewaschen.

Der Niederschlag wird anschließend mit Salzsäure 1:1 unter Aufkochen gelöst und die Lösung so lange erhitzt, bis die Farbe blau geworden ist. Dann wird auf etwa 50 ml mit Wasser verdünnt und auf dem siedendem Wasserbad einige Zeit stehengelassen. Hierauf neutralisiert man die freie Säure mit frischbereiteter Natronlauge genau gegen Methanilgelb, bringt auf $25 \pm 5°$ C (oder eine andere, aber stets konstante Temperatur) und titriert nach Zusatz von Ammoniumacetat, Murexid und Ammoniak mit Komplexon-III-Lösung in der oben angegebenen Weise.

Bei hiernach durchgeführten Bestimmungen wurden folgende Ergebnisse erzielt (Tab. 1).

Tabelle 1.

Säure	Gegeben Co mg	Gefunden Co mg	Abweichung in ml Komplexonlösung	Fehler %
—	19,9	19,9	+0,01	0,0
HCl	19,9	19,9	0,0	0,0
H_2SO_4	23,2	23,3	+0,02	+0,4
—	29,8	29,8	0,0	0,0
HCl	36,4	36,6	+0,04	+0,6
—	39,7	39,6	—0,02	—0,3
HNO_3	39,7	39,8	+0,02	+0,3
H_2SO_4	46,3	46,3	0,0	0,0
—	49,7	49,9	+0,04	+0,4
—	53,0	53,1	+0,03	+0,2
HCl	59,6	59,6	0,0	0,0

Zusammenfassung.

In Fortführung früherer Untersuchungen über die Fällungsmöglichkeiten von Metall-Ionen mit Arsanilsäure wird die Fällung des Kobalts beschrieben. Unterschiede gegenüber den Fällungsbedingungen bei Kupfer werden aufgezeigt, Beleganalysen beigebracht.

Literatur.

[1] Engel, M.: Ann. Chim. Phys. (6) **17**, 338 (1889). — [2] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 38 (1953); vgl. diese Z. **137**, 453 (1952/53). — [3] Musil, A., u. R. Pietsch: Diese Z. **140**, 421 (1954). — [4] Reichard, C.: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2163 (1898). — [5] Treadwell, W. D.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, S. 117.

Prof. Dr. A. Musil, Graz, Universitätsplatz 1 (Österreich).

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz (Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Qualitativer Kupfer-Nachweis mit Arsanilsäure.

Von

R. Pietsch.

(Eingegangen am 6. Februar 1954.)

Bei der Untersuchung von quantitativen Fällungen des Kupfers mit Arsanilsäure*[1] wurde beim Auflösen des Kupferarsanilates mit Ammoniak wiederholt eine merkwürdige Farbänderung beobachtet, die anfangs nicht erklärlich war.

Die Reaktion, die in einer Änderung der Farbe der Lösung von Tiefblau (Farbe des Kupferamminkomplexes) über Violett nach Tiefdunkelbraun bis Braunschwarz besteht, ist nur in ammoniakalischer Lösung und nur in Gegenwart von Kupfer und Arsanilsäure zu beobachten. Es stellte sich heraus, daß die Intensität der Farbe lediglich von der Menge der anwesenden Arsanilsäure abhängt und die Menge Kupfer, die in der Lösung vorhanden ist, auf die zuletzt erreichte Farbintensität keinen Einfluß hat. In Abwesenheit von Kupfer tritt jedoch auch in den verschiedenst starken ammoniakalischen Lösungen keinerlei Farbänderung ein, bzw. verfärbt sich die farblose Lösung in keiner Weise. Die vorhandene Menge Kupfer hat nur insofern einen Einfluß, als die maximale Farbstärke durch eine gegebene Menge Arsanilsäure schneller oder langsamer erreicht wird, je nachdem ob viel oder wenig Kupfer vorhanden ist. Durch Einhalten genügend langer Wartezeiten kann man schon geringe Mengen Kupfer einwandfrei erkennen.

Bei einer großen Anzahl untersuchter anderer Kationen und Anionen konnten keinerlei ähnliche oder gar gleiche Reaktionen beobachtet werden. Die Reaktion auf Kupfer ist also nicht nur sehr empfindlich, sondern gleichzeitig auch spezifisch. Untersucht wurden: Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Bi^{3+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{V}, As^{3+}, As^{V}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Au^{3+}, UO_2^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ag^{+}, Li^{+}, K^{+}, Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+},

* Den Farbwerken Hoechst a. M., vormals Meister Lucius und Brüning, möchte ich auch an dieser Stelle für die hilfsbereite Überlassung von Arsanilsäure meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Tl^{3+}, Cd^{2+}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_4^{3-}, Cl^-, OH^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $B_4O_7^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, CH_3COO^-, $C_4H_4O_6^{2-}$.

Mehrere der angeführten Ionen setzen allerdings, wie später ausgeführt wird, die Empfindlichkeit des Kupfernachweises herab.

Bei dem Kupfernachweis nimmt die Farbintensität mit der Zeit zu. Man hat es also in der Hand, den Nachweis durch Einschalten längerer Wartezeiten wesentlich empfindlicher zu gestalten.

Ausführung des Kupfernachweises.

Zu der in einem Reagensglas befindlichen, auf Kupfer zu prüfenden Lösung gibt man 2 ml einer 0,05 molaren Lösung von Atoxyl (Mononatriumsalz der Arsanilsäure), p_H 6,8, und weiterhin etwa 5 oder mehr Tropfen Ammoniak 1:3 (ein Überschuß stört nicht) und bringt auf 10 ml. Nach Durchmischen läßt man stehen und beobachtet die Lösung von Zeit zu Zeit.

Die Lösung ist bei Anwesenheit nur geringer Mengen Kupfer am Anfang vollkommen farblos. Nach einiger Zeit nimmt sie Rosafarbe an. Die Farbe wird immer stärker und gleicht dann der einer verdünnten Permanganatlösung. Nach oft stundenlangem Anhalten dieser Farbe erfolgt schließlich Braunfärbung. Bei geringen Mengen Kupfer, die erst nach längerer Zeit nachgewiesen werden können, erscheint die violette Farbe nicht, sondern es kommt sofort zur Bildung der braunen Farbe, die aber für die Anwesenheit von Kupfer ebenso charakteristisch ist wie die violette Farbe. Im Zweifelsfalle empfiehlt sich der Vergleich mit einer Blindprobe von reinem dest. Wasser (Wofatitwasser).

Eine Änderung der zugesetzten Reagensmenge erhöht die Empfindlichkeit des Kupfernachweises keineswegs, sondern kann höchstens dazu führen, daß die violette Farbe weniger ausgeprägt in Erscheinung tritt und die Farbe mehr zum Braun hin verschoben ist.

Empfindlichkeit der Reaktion. Je nach der Versuchsdauer stellte ich folgende Empfindlichkeitswerte fest, ausgedrückt in der Symbolik von F. Feigl:

$15[D]^{5,0}$ mit einer Grenzkonzentration von 1:330000 bei 35 min Versuchsdauer;

$10[D]^{5,0}$ mit einer Grenzkonzentration von 1:500000 bei 60 min Versuchsdauer;

$5[D]^{5,0}$ mit einer Grenzkonzentration von 1:1000000 bei 85 min Versuchsdauer.

Durch weitere Verlängerung der Versuchsdauer läßt sich die Empfindlichkeit des Kupfernachweises noch steigern.

Nachweis von Kupfer in Anwesenheit anderer Ionen. Um vergleichbare Zahlen für die Empfindlichkeit zu erhalten, arbeitete ich im folgenden stets mit einer Versuchsdauer von 60 min.

Die Ionen As^V, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Tl^{3+}, Cd^{2+}, Li^+, K^+, Na^+, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $B_4O_7^{2-}$, CH_3COO^-, NO_3^- vermindern die Empfindlichkeit des Kupfernachweises praktisch nicht. Die Empfindlichkeit ist bei einer Versuchsdauer von 60 min nach wie vor $10[D]^{5,0}$ mit einer Grenzkonzentration von 1:500000.

Etwas vermindert ist die Empfindlichkeit in Anwesenheit von $C_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, Au^{3+}, Co^{2+} und beträgt in diesem Falle nur mehr 20[D]^{5,0} mit einer Grenzkonzentration von 1 : 250000.

Relativ schlecht gelingt der Nachweis neben NH_4^+, Ni^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, PO_4^{3-}; die Empfindlichkeit ist hier nur mehr etwa 100[D]^{5,0} mit einer Grenzkonzentration von 1 :50000.

Praktisch gar nicht gelingt der direkte Nachweis in Anwesenheit von As^{3+} bzw. AsO_3^{3-}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, VO_4^{3-}, OH^-, $C_4H_4O_6^{2-}$.

Bei den Metallen der letzten beiden Gruppen gelingt der Nachweis deshalb schlecht oder gar nicht, weil die mit Ammoniak ausfallenden Niederschläge das in der Lösung vorhandene Kupfer durch Okklusion usw. mitreißen und dadurch aus der Lösung entfernen. Mehrmals konnte etwa bei Aluminium und Zinn beobachtet werden, daß die Farbe nach längerer Zeit wohl auftrat, jedoch nicht in der über dem Niederschlag befindlichen Lösung, sondern im Niederschlag selbst, der sich dann eben violett färbte.

Die erwähnten Störungen durch Fremd-Ionen können leicht behoben werden. Anwesende Ammonium-Ionen entfernt man durch Eindampfen der Lösung zur Trockne und stärkeres Erhitzen des Rückstandes. Fe^{3+}, Al^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Bi^{3+}, Cr^{3+} können durch vorheriges Fällen mit Ammoniak, Mn^{2+} durch Fällen mit Anthranilsäure und Ni^{2+} mit Dimethylglyoxim entfernt werden. As^{3+} kann durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd oder Brom in As^{V} umgewandelt und dadurch unschädlich gemacht werden. Die Lösungen werden dann stets zur Trockne eingedampft die Ammoniumsalze abgeraucht, der Rückstand wird mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure durchfeuchtet, worauf man abdampft und dann mit Wasser aufnimmt. Sollten sich die störenden Ionen auf die angegebenen Arten nicht vollständig entfernen lassen, so empfiehlt es sich, die Abscheidung mit Schaffgottschscher Lösung zu wiederholen.

Das Fällen, Eindampfen der Lösungen und Abrauchen mit allen dazugehörenden Operationen erfordert wegen der wenigen Milliliter Lösung, mit denen man es zu tun hat, nur sehr kurze Zeit und man macht sich auf diese Weise von den die Empfindlichkeit des Nachweises störenden Ionen unabhängig. Daher empfiehlt es sich auch, nicht nur dann die Metalle abzuscheiden, wenn dies infolge ihrer ausgesprochenen Störung nötig ist, sondern auch dann, wenn große Mengen anderer Metalle vorliegen, die an sich nicht stören.

Nachweis von Kupfer in Legierungen und Mineralen.

Minerale und Legierungen werden in Säure gelöst; nach Eindampfen mit Salzsäure und Chlorat wird von eventuell ausgeschiedener Kieselsäure abfiltriert. Im übrigen verfährt man weiter wie oben angegeben.

Handelt es sich um Minerale, die in Säuren nicht löslich sind, so schließt man in üblicher Weise mit Soda auf und verarbeitet dann den Aufschluß durch Lösen in Wasser und Eindampfen mit Salzsäure und Chlorat zur Abscheidung der Kieselsäure.

Sind die vorliegenden Minerale reich an Mangan (Manganerze), was den Nachweis von Kupfer eventuell stören würde, so kann man auch so vorgehen, daß man das Mineral mit Natriumcarbonat vor dem Gebläse aufschließt, dann die Schmelze in Wasser löst, die Lösung verwirft und den im Wasser unlöslichen Rückstand mehrere Stunden mit konzentriertem Ammoniak und Ammoniumcarbonat am Sandbad erwärmt. Auf diese Weise wird auch sehr hoch geglühtes Kupferoxyd einwandfrei in Lösung gebracht. Man filtriert dann ab, dampft die Lösung ein, raucht die Ammoniumsalze ab und arbeitet weiter wie bei Lösungen.

Auf diese Weise wurden zufriedenstellende Kupfernachweise in verschiedenen Eisen-, Aluminium-, Silber-, und Goldlegierungen ferner in Mineralien wie Manganerz, Rösterz, Eisenerz, Agglomerat bis hinunter zu einem Kupfergehalt von 0,04% durchgeführt.

Meinem hochverehrten Chef, Herrn Prof. Dr. Alois Musil, möchte ich hier für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken.

Zusammenfassung.

Es wird ein qualitativer Kupfernachweis in Form einer Farbreaktion angegeben. Die Methode dürfte sich zum Nachweis kleinster Kupfermengen in Wasser, Bodenuntersuchungen, Edelmetallegierungen, Eisen- und Leichtmetallegierungen sowie Mineralien eignen. Arbeiten über das Wesen und den Reaktionsmechanismus dieser Farbreaktion sind im Gange.

Literatur.

[1] Musil, A., u. R. Pietsch: Diese Z. 140, 421 (1954).

Dr. R. Pietsch, Graz, Universitätsplatz 1 (Österreich).

Aus der Staatlichen Geologischen Kommission, Berlin.

Beiträge zur Silicatanalyse.

Eisen- und Titanbestimmung durch Titration.

Von

Erika Wohlmann.

(Eingegangen am 4. Februar 1954.)

I. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Außenstelle Freiberg (Sa.) der Staatlichen Geologischen Kommission für die Zwecke der Gesteinsanalyse ausgeführt.

Im allgemeinen wird in der Gesteinsanalyse auch heute noch eine eisen- und titanhaltige Lösung zur Ermittlung des Eisengehaltes durch Schwefelwasserstoff reduziert und mit Permanganatlösung titriert[1,2,3,8,9]. Schweflige Säure ist ebenfalls zur Reduktion des Eisens geeignet, ohne das gleichzeitig vorhandene Titan zu reduzieren. Nach E. Dittler[2] kann Eisen außerdem mit Zinn(II)-chlorid reduziert werden, wenn man das Titan zunächst als Metatitansäure unlöslich gemacht hat.

Durch unedle Metalle wird außer Eisen immer auch das vorhandene Titan reduziert, das bei der folgenden Titration Permanganat verbraucht, also zu hohe Eisenwerte vortäuscht. Nach J. Jakob[4] reduziert man mit Zink und zieht von dem gefundenen $Fe_2O_3+TiO_2$ das Titan ab, das sich aus der colorimetrischen Titanbestimmung ergibt. Das Verfahren soll bis zu Titangehalten von 2,5% anwendbar sein, für größere Titangehalte wird ein gewichtsanalytisches Verfahren zur Trennung des Eisens vom Titan empfohlen.

Treadwell[8] gibt dem elektrolytisch abgeschiedenen Cadmium zur Reduktion von Eisen(III)-salz in Abwesenheit von Titan den Vorzug gegenüber jedem anderen Reduktionsmittel. Aber auch für die Titanbestimmung ist Cadmium nach Treadwell sehr geeignet. Titan(IV)-salz wird schon bei Zimmertemperatur rasch und quantitativ reduziert, so daß es nach dem Auffangen unter Luftabschluß mit Permanganat genau titriert werden kann.

Eigene Versuche bestätigen die vorteilhafte Anwendbarkeit des Cadmiumreduktors[7]. Man findet den Gesamtgehalt der Probe an Eisen und Titan sehr genau durch Titration mit Permanganat, wenn alle Operationen unter Luftabschluß ausgeführt werden. Bei Luftzutritt wird ein großer Teil des Titans zurückoxydiert. Die Bestimmung des Titans allein in der bei Luftausschluß reduzierten Lösung gelingt sehr genau durch Titration mit Eisen(III)-salzlösung und Rhodanid als Indicator. Aus der Differenz kann dann der Eisengehalt der ursprünglichen Lösung berechnet werden. Die Einzelheiten des Verfahrens, das in unserem Silicatlaboratorium seit 1936 mit bestem Erfolg angewandt wird, sind im folgenden beschrieben.

II. Reduktion von Eisen(III)- und Titan(IV)-salzlösungen mit Cd im Kohlensäurestrom.

Die Reduktion von Eisen(III)- und Titan(IV)-salzlösungen wurde mit elektrolytisch abgeschiedenem[8] oder gepulvertem Cd von Merck oder Schuchardt in einer Jenaer Fritte (Form 6b G 2 für Quecksilberdurchlauf unter eigenem Druck, Vol. 130 ml, Durchmesser 30 mm, Höhe 200 mm), mit Glashahn, vorgenommen. Dieses Gefäß hat sich zur Reduktion ausgezeichnet bewährt. Granuliertes Cadmium ist zur Reduktion ungeeignet, da die wirksame Oberfläche zu klein ist.

Arbeitsvorschrift. Die zu reduzierende salz- oder schwefelsaure Eisen-Titanlösung wird auf das Cadmium, Schichthöhe etwa 7 cm, im Reduktor gegeben und schon reduziert, während die Vorlage, ein ERLENMEYER-Kolben von 300—500 ml Volumen innerhalb von 10 min mit CO_2 gefüllt wird. Unter weiterem Durchleiten von CO_2 läßt man die Lösung in den Kolben tropfen, wozu für etwa 0,1 g Fe rund 10 min erforderlich sind, wäscht mit ausgekochtem Wasser, das unter CO_2-Druck steht, unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefel- oder Salzsäure aus. Die Lösung im Reduktor darf nur soweit abfließen, daß das Cd mit Flüssigkeit bedeckt bleibt. Unter weiterem Durchleiten von CO_2 wird mit 0,05 n $KMnO_4$-Lösung, die gegen $Na_2C_2O_4$ eingestellt ist, bei HCl-Lösungen unter Zusatz von 20 ml REINHARDTscher Lösung*, titriert. Auf diese Weise wird die Summe von $Fe_2O_3 + TiO_2$ ermittelt. Die Reduktion dauert je nach den vorliegenden Titangehalten 10—30 min und zwar ist die lange Dauer dann einzuhalten, wenn mehr als 50 mg TiO_2 in der zu reduzierenden Lösung vorhanden sind.

Da die Molekular- bzw. Äquivalentgewichte von TiO_2 und Fe_2O_3 2 sehr nahe beieinander liegen [80,1 (1 g 90255) für TiO_2 und 79,84 (1 g 90222) für Fe_2O_3 2], kann mit dem Äquivalentgewicht für $Fe_2O_3/2$ der Gehalt einer Lösung an $Fe_2O_3 + TiO_2$ berechnet werden[4], ohne einen merkbaren Fehler zu begehen. Beim Arbeiten mit R. L. fällt Titan(IV)-phosphat bis zu einem Gehalt von 50 mg TiO_2 in der zu titrierenden Lösung erst nach beendeter Titration aus. Bei größeren Mengen, etwa 80 mg, kann es gegen Ende der Titration ausfallen, übt aber keinen Einfluß auf das Ergebnis aus. Die Versuchsresultate der Tab. 1 sind Mittelwerte aus je 4—5 Einzelversuchen.

Tabelle 1. *Reduktion von Eisen(III)- und Titan(IV)-sulfatlösung mit Cadmium im CO_2-Strom, Titration mit $KMnO_4$.*

Vers. Nr.	Gegeben		g $Fe_2O_3 + TiO_2$		Zusätze zur	
	g Fe_2O_3	g TiO_2	gegeben	gef.	Red.	Titr.
1	0,0122	0,0088	0,0210	0,0209	10 ml 7 n H_2SO_4	10 ml 7 n H_2SO_4
2	0,0122	0,0088	0,0210	0,0205		
3	0,0170	0,0040	0,0210	0,0215	je 10 ml 6 n HCl	je 25 ml R. L.
4	0,0170	0,0020	0,0190	0,0192		
5	0,0085	0,0040	0,0125	0,0131		
6	0,0085	0,0020	0,0105	0,0108		
7	0,0085	0,0002	0,0087	0,0091	+ je 3 g NaCl	
8	0,0043	0,0010	0,0053	0,0058		
9	0,0353	0,0416	0,0769	0,0762		

Der Gehalt der Eisen- und Titanlösungen an Fe_2O_3 und TiO_2 wurde gewichtsanalytisch ermittelt.

III. Reduktion von Eisen(III)- und Titan(IV)-salzlösungen mit Cadmium ohne Anwendung von CO_2.

Bei Luftzutritt wird ein größerer oder kleinerer Teil des Titans wieder rückoxydiert. Eine vollständige Rückoxydation findet aber nicht statt, so daß die direkte Eisenbestimmung auf diesem Wege im allgemeinen

* Für die REINHARDTsche Lösung wird im folgenden die Abkürzung R. L. gebraucht.

nicht möglich ist. Wie man aus Tab. 2 entnehmen kann, sind die Eisenwerte durchweg zu hoch. Der Titangehalt, dessen Einfluß auf den Eisenwert noch vernachlässigt werden kann, ist sehr gering, nämlich höchstens 2 mg TiO_2 in der zu titrierenden Lösung, hier 0,5% TiO_2 entsprechend. Die %-Gehalte der Tabelle sind unter der Annahme berechnet, daß die gegebene Menge Fe_2O_3 und TiO_2 in 100 ml der Lösung eines Gesteinsaufschlusses von 2 g Substanz, der auf 500 ml aufgefüllt wurde, enthalten ist. Der Grenzwert, bei dem man gerade noch ohne CO_2 arbeiten kann, liegt bei 0,5% TiO_2. Da man den Gehalt an TiO_2 meist nicht kennt, ist für genaue Eisenbestimmungen auch bei geringen Titangehalten das Arbeiten im CO_2-Strom unerläßlich. Der $KMnO_4$-Verbrauch ist bei gleichen Titangehalten infolge der verschieden raschen Einwirkung des Luftsauerstoffes auf Titan(III)-salz verschieden hoch. Der Fehler wird um so größer, je niedriger der Eisengehalt im Verhältnis zum Titangehalt ist.

Tabelle 2. *Reduktion von Eisen(III)- und Titan(IV)-sulfatlösung mit Cd (ohne CO_2-Strom), Titration mit $KMnO_4$.*

Nr. d. Vers.	g Fe_2O_3		g TiO_2	% Fe_2O_3		% TiO_2
	geg.	gef.	geg.	geg.	gef.	geg.
1	0,0134	0,0138	0,00185	3,35	3,45	0,46
2	0,0336	0,0352	0,0074	8,40	8,80	1,85
3	0,0336	0,0397	0,0148	8,40	9,92	3,70
4	0,0134	0,0222	0,0148	3,35	5,54	3,70
5	0,0134	0,0169	0,0074	3,35	4,18	1,85
6	0,0134	0,0155	0,0074	3,35	3,88	1,85
7	0,0134	0,0161	0,0074	3,35	4,02	1,85

IV. Reduktion von Titan(IV)-salzlösungen mit Cadmium und Titration mit Eisen(III)-ammoniumsulfat.

Da Titan mit Eisen(III)-ammoniumsulfat und KSCN als Indicator bei Zimmertemperatur bestimmt werden kann, wurde diesem Verfahren der Vorzug vor der Titration mit Methylenblau nach E. Knecht[5] gegeben.

Ausführung. Zur Herstellung der etwa 0,01 n Eisenammoniumsulfatlösung löst man 10 g $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ unter Zusatz von 100 ml Schwefelsäure (1 : 4) oder 50 ml konzentrierter Salzsäure zunächst in wenig Wasser, setzt etwas H_2O_2 zu, um alles Fe als Fe^{3+} vorliegen zu haben, verkocht den Überschuß an H_2O_2 und füllt auf 2 l auf. Die Einstellung erfolgt nach der Reduktion mit Cd mit $KMnO_4$-Lösung bei Verwendung von HCl unter Zusatz von R. L.

Die Reduktion der Titan(IV)-salzlösungen wird in der gleichen Weise wie die der Eisen(III)- und Titan(IV)-salzlösungen ausgeführt. Man gibt noch 1 g KSCN in die Vorlage und titriert unter weiterem Durchleiten von CO_2 mit eingestellter Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung bis eine schwache Rotorangefärbung 1 min lang bestehen bleibt. Beim Einfließen der Eisenlösung in die zu titrierende Lösung tritt stets Rotfärbung auf, die beim Umschütteln rasch verschwindet. Gegen Ende der Titration geht die Entfärbung langsam vor sich. Die Ergebnisse in Tab. 3 zeigen, daß Titan mit

großer Genauigkeit sowohl in schwefel- als auch in salzsaurer Lösung, auch in Gegenwart von Na-, Al-, Ca- und Mg-Ionen, also Ionen, die in einer Gesteinslösung stets vorhanden sind, bestimmt werden kann. Für die meist geringen Titangehalte in Gesteinen ist die 0,01 n Lösung sehr zweckmäßig. Selbst mit 0,00667 n Lösung kann der Umschlag noch genau erkannt werden und durch entsprechende Wahl der Einwaage können noch 0,01% TiO_2 genau bestimmt werden. Sind größere Titangehalte zu erwarten, wird ein kleineres Volumen reduziert und titriert, so daß eine Bürettenfüllung ausreicht.

Tabelle 3. *Reduktion von Titan(IV)-sulfatlösung mit Cd im CO_2-Strom. Titration mit Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung und KSCN als Indicator.*

Nr. d. Vers.	geg. g TiO_2	0,01 n $FeNH_4(SO_4)_2$-Lsg. ml	gef. g TiO_2	geg. g TiO_2	gef. g TiO_2	0,05 n $KMnO_4$-Lsg. ml
1	0,0068	8,76	0,0070	0,0068	0,0065	1,63
2	0,0020	2,63	0,0021	0,0832	0,0830	20,79
3	0,0010	1,75	0,0014	0,0034	0,0034	0,85
4	0,0002	0,38	0,0003	0,0017	0,0017	0,43
5	0,0088	11,14	0,0089	0,0103	0,0101	2,53
6	0,0088	11,64	0,0093			
7	0,0510	63,70	0,0509			
8	0,0204	26,16	0,0209			
9	0,0102	12,89	0,0103			
10	0,0208	26,16	0,0209			

Zum Vergleich wurden Titrationen von Ti^{III}-Salz mit $KMnO_4$ ausgeführt, die in der rechten Abteilung der Tab. 3 enthalten sind.

V. Bestimmung von Fe_2O_3 und TiO_2 in der Gesteinsanalyse.

Wie aus den vorausgegangenen Abschnitten zu ersehen ist, läßt sich sowohl die Bestimmung von $Fe_2O_3 + TiO_2$ als auch die Bestimmung von TiO_2 nach vorausgegangener Reduktion mit Cd mit großer Genauigkeit ausführen. In den Versuchen der Tab. 4 hat man in einem Teil der untersuchten Lösung (a) die Summenbestimmung, in einem anderen Teil (b) die Titanbestimmung durchgeführt und das Eisen schließlich aus der Differenz berechnet. Man erkennt, daß auch die Eisenwerte sehr befriedigend mit den wahren Gehalten übereinstimmen. Das beschriebene Verfahren der Eisen- und Titanbestimmung ist zur Anwendung in der Gesteinsanalyse geeignet. Nachdem das Hauptfiltrat in bekannter Weise erhalten worden ist, kann dieses auf 500 ml aufgefüllt und unterteilt werden. Ein Volumen wird im Cd-Reduktor reduziert und die Eisen(II)- und Titan(III)-salzlösung mit $KMnO_4$-Lösung titriert. Zur Bestimmung des Titans wird die soeben austitrierte schwefelsaure Lösung oder ein neuer äquivalenter Teil benutzt, wenn in HCl-Lösung gearbeitet worden war. Die durch den Zusatz von R. L. in die Lösung gelangte Phosphorsäure stört bei der Titration des Titans mit Eisen(III)-ammoniumsulfat

infolge Komplexbindung der Fe^{III}-Ionen, wodurch eine zu geringe Umschlagsfärbung der zu titrierenden Lösung durch entstandenes $Fe(SCN)_3$ erzielt wird.

Tabelle 4. *Reduktion von Fe_2O_3 und TiO_2 mit Cd. Titration mit $KMnO_4$ bzw. $Fe_2(SO_4)_3$.*

Nr. d. Vers.	g Fe_2O_3	g TiO_2	g Fe_2O_3 + TiO_2		g TiO_2	g Fe_2O_3
		gegeben	gegeben	gefunden	gefunden	gefunden
1a	0,0050	0,0204	0,0254	0,0250		
1b					0,0192	0,0058
2a	0,0050	0,0204	0,0254	0,0262		
2b					0,0213	0,0049
3a	0,0100	0,0510	0,0610	0,0610		
3b					0,0511	0,0099
4a	0,0050	0,0408	0,0458	0,0456		
4b					0,0412	0,0044
5a	0,0100	0,0408	0,0508	0,0507		
5b					0,0412	0,0095
6a	0,0025	0,0204	0,0229	0,0234		
6b					0,0210	0,0024
7a	0,0025	0,0408	0,0433	0,0437		
7b					0,0412	0,0025
8a	0,0177	0,0416	0,0593	0,0596		
8b					0,0416	0,0180
9a	0,0353	0,0208	0,0561	0,0559		
9b					0,0208	0,0351

Metalle der 2. Gruppe sind vor Behandlung der Lösung im Reduktor mit H_2S zu fällen. Der Schwefelwasserstoff ist durch Eindampfen völlig zu verjagen. Erst dann wird aufgefüllt und, wie oben beschrieben, weiter verfahren. Vanadin, Molybdän, Wolfram, Chrom und Uran werden ebenfalls durch Cd reduziert. Sie stören bei diesem Verfahren ebenso wie bei den üblichen Verfahren, da sie von $KMnO_4$ oxydiert werden. Chrom stört außerdem wegen seiner Eigenfärbung. Sind diese Elemente im Gestein nicht nur in Spuren zu erwarten, so wird ein Sodaaufschluß unter Zusatz von KNO_3 ausgeführt und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Das Filtrat enthält dann die störenden Elemente, so daß Eisen und Titan im Rückstand bestimmt werden können.

Zusammenfassung.

Die Reduktion salz- oder schwefelsaurer eisen- und titanhaltiger Lösungen mit dem Cadmiumreduktor zur Bestimmung von Fe_2O_3 + TiO_2 und von TiO_2 allein wurde beschrieben. Zur Bestimmung von Fe_2O_3 + TiO_2 wird die reduzierte Lösung mit $KMnO_4$-Lösung titriert. Zur Bestimmung des Titans wird die mit Cd reduzierte Lösung mit Eisen(III)-

ammoniumsulfatlösung unter Zusatz von KSCN als Indicator titriert. Alle Arbeiten müssen unter Ausschluß von Luftsauerstoff ausgeführt werden. Alkali-, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumsalze stören die Titration nicht. Wolfram-, Molybdän-, Vanadin-, Uran-, Kupfer- und Zinnsalze dürfen, wie bei den bekannten Verfahren, nicht zugegen sein, können aber leicht durch Auslaugung des Soda-Salpeteraufschlusses mit H_2O von Fe und Ti getrennt werden.

Die ausgeführten Versuche zeigen, daß das beschriebene Bestimmungsverfahren sehr genaue Ergebnisse auch bei kleinen Eisen- und Titangehalten liefert, so daß es für die Gesteinsanalyse zu empfehlen ist.

Literatur.

[1] Biltz, H., u. W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, 1949. — [2] Dittler, E.: Gesteinsanalytisches Praktikum. Berlin: De Gruyter 1933, S. 15, 24. — [3] Hillebrand, W. F.: The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, Washington: Government Printing Office 1919, S. 119; Hillebrand-Lundell, Applied Inorganic Analysis, 1929, S. 300, 738. — [4] Jakob, J.: Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse. Verlag Bornträger, 1928, S. 13, 15, 19, 20. — [5] Knecht, E., u. E. Hibbert: Ber. dtsch. chem. Ges. **1903**, III, 1551. — New Reduction Methods in Volumetric Analysis. London: Longman, Green u. Co. 1925. — Z. angew. Chem. **26**, 734 (1913). — [6] Knecht, E.: J. Dyers Col. **21**, 9 (1905). — Z. angew. Chem. **26**, 613 (1913). — [7] Schön, A. E.: Diss. Leipzig 1934, S. 26; G. O. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. Leipzig 1951, S. 206. — [8] Treadwell, W. D.: Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 1941, S. 421, 432, 523; Helv. Chim. Acta **4**, 551 (1921). — [9] Washington: The Chemical Analysis of Rocks. New York 1930, S. 183.

Dr. Erika Wohlmann, Berlin-Treptow, Neue Krugallee 76.

Aus der Versuchsanstalt
der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung, Laucherthal.

Zur photometrischen Bestimmung des Kupfers mit Bromwasserstoffsäure.

Von
Walter Nielsch und Gerhard Böltz.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. Februar 1954.)

In der Literatur finden sich Hinweise, daß sich Kupfer mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure[2] durch eine permanganatähnliche Färbung colorimetrisch oder photometrisch bestimmen läßt. Es sind auch schon Arbeitsverfahren bekannt geworden, nach denen Kupfer in verschiedenen Legierungen nach dieser Methode photometrisch bestimmt wird[1]. Aus den bisher vorliegenden Arbeiten ist aber nicht ersichtlich, welche Bedingungen eingehalten werden müssen, um mit genau messenden Filterphotometern (z. B. Elko II) sehr streng reproduzierbare Kupfermeßwerte

zu erhalten. So wird in der ASTM-Vorschrift[1] ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß das Bromwasserstoff-Bestimmungsverfahren nur für Gehalte bis 1% Kupfer verwendet werden soll. Da nach unseren Beobachtungen in Vorversuchen wechselnde Extinktionen des Kupferbromidkomplexes bei verschiedenen Bromwasserstoffsäurekonzentrationen erhalten wurden, sollten zunächst die Zusammenhänge zwischen Säurekonzentrationen und Extinktion aufgeklärt werden. Hierzu wurden die folgenden Versuche unternommen.

Festlegung des Konzentrationsbereiches der Bromwasserstoffsäure für die Kupferbestimmung als Bromidkomplex.

Versuchsausführung. 100,0 mg Elektrolytkupfer wurden in 25 ml 56%iger Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von 2 ml Brom - Bromwasserstoffsäuregemisch (10 ml Brom mit 56%iger Bromwasserstoffsäure auf 100 ml aufgefüllt) gelöst und das Brom vorsichtig verkocht. Diese Lösung hat eine Kupferkonzentration von 1 mg/ml. Von dieser Stammlösung wurden 10 ml abgenommen und in einem 100 ml-Kolben mit 56%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke aufgefüllt. In gleicher Weise, aber ohne Zugabe von Kupfer wurde eine entsprechende Blindlösung hergestellt, da die benutzte Bromwasserstoffsäure eine leichte Gelbfärbung von Brom aufwies. Die verdünnte Kupferlösung enthält 100 μg Kupfer/ml. Von dieser verdünnten Kupferlösung wurden in einer geeichten Mikrobürette 8 ml abgemessen und jeweils in einen 100 ml-Kolben gegeben. In gleicher Weise wurde die Blindlösung in eine weitere Reihe von 100 ml-Kolben ebenfalls abgefüllt. Jetzt wurde mit Bromwasserstoffsäure verschiedenen Prozentgehaltes in den jeweiligen Kolben zur Marke aufgefüllt. Diese Lösungen, also Kupferlösung gegen Blindbestimmung, wurden im Elko II unter Benutzung des Filters Hg 546 in 2,000 cm-Küvetten gemessen. Es wurde die Durchlässigkeit abgelesen und in Extinktion umgerechnet. Die Säurekonzentration der benutzten Bromwasserstoffsäuren war in besonderen Versuchen

Tabelle 1. *Einfluß der Bromwasserstoffsäurekonzentration auf die Extinktion des Kupferbromidkomplexes.*
Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 546, 2,000 cm-Küvetten.

1	2	3	4	5	6
				Extinktionsmodul	
Kupferkonz. in μg/ml	Prozentgehalt der Bromwasserstoffsäure zum Auffüllen	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktion aus 3) berechnet	für 1,000 cm-Küvette	je μg Cu/ml
8,000	66,0	42,30	0,3737	0,1868	0,0234
8,000	62,5	42,35	0,3732	0,1866	0,0234
8,000	60,4	42,36	0,3730	0,1865	0,0234
8,000	58,1	42,36	0,3730	0,1865	0,0234
8,000	57,1	42,30	0,3737	0,1868	0,0234
8,000	56,4	42,33	0,3734	0,1867	0,0234
8,000	56,0	42,29	0,3738	0,1869	0,0234
8,000	54,5	42,29	0,3738	0,1869	0,0234
8,000	51,0	42,29	0,3738	0,1869	0,0234
8,000	48,7	46,08	0,3365	0,1682	0,0210
8,000	46,3	56,70	0,2464	0,1232	0,0154
8,000	43,5	72,99	0,1367	0,0683	0,0085
8,000	28,0	0,00	—	—	—

durch Titrationen mit Natronlauge ermittelt worden. Die ausgeführten Versuche werden im Auszug in der Tab. 1 (S. 95) wiedergegeben. Außerdem ist die Abhängigkeit der Extinktion von der Säurekonzentration in der Abb. 1 dargestellt.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, daß die angewandte Bromwasserstoffkonzentration bei der Kupferbestimmung mindestens 51%ig sein muß. Es ist hiermit auch erklärlich, warum sich in den ASTM-Methoden die Empfehlung befindet, bei der Benutzung von 48%iger Bromwasserstoffsäure sich auf die Bestimmung geringerer Kupfergehalte zu beschränken. Legt man auf ein exaktes photometrisches Kupferbestimmungsverfahren Wert, so muß man unbedingt mindestens 51%ige Bromwasserstoffsäure benutzen. Leider besitzt 51%ige Bromwasserstoffsäure schon einen merklichen Dampfdruck. Es ist daher nicht sehr angenehm, mit einer derartigen Säure zu arbeiten. Wir fanden in der Literatur[3] den Hinweis, daß sich ein Teil der Bromwasserstoffsäure durch die Zugabe von Natriumbromid ersetzen läßt. Wir haben diese Angaben überprüft.

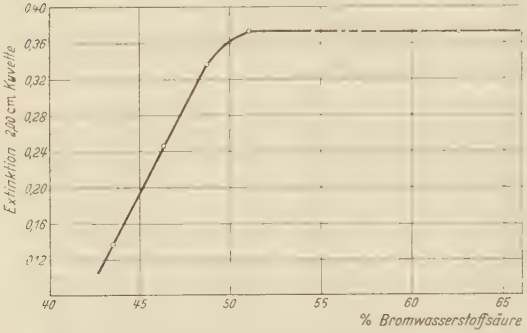

Abb. 1. Abhängigkeit der Kupferbromidextinktion vom Säuregehalt bei einer Kupferkonzentration von 8 μg/ml. Meßbedingungen siehe Tab. 1.

Versuche zum Ersatz der Bromwasserstoffsäure durch Natriumbromid.

Versuchsausführung. Es kamen wieder 8 ml der verdünnten Kupferbromidlösung mit 8 μg/ml Kupfer in 56%iger Bromwasserstoffsäure zur Anwendung. Zusätzlich wurde festes Natriumbromid in relativ großen Mengen eingetragen und die Extinktion gemessen. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Lösung mit geringeren Mengen Natriumbromid versetzt und mit 40%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt. Die Einzelwerte der Versuche und ihre Ergebnisse sind in der Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. *Einfluß des Natriumbromids auf die Ausbildung der Extinktion des Kupferbromidkomplexes bei Auffüllung mit Wasser (Versuche A), bzw. mit 40%iger Bromwasserstoffsäure (Versuche B).*

Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 546, 2,000 cm-Küvetten.

Versuche	Kupferkonz. in μg/ml	g Natriumbromid	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktion berechn. f. 2,000 cm-Küvette
A	8,000	40	100,00	0,0000
	8,000	60	77,20	0,1126
	8,000	72	65,17	0,1859
B	8,000	0	79,00	0,1024
	8,000	20	60,18	0,2210
	8,000	40	55,62	0,2707

Bei den Versuchen der Tab. 2 sind teilweise die Löslichkeitsgrenzen des Natriumbromids schon überschritten, so daß es schwierig ist, klare Lösungen herzustellen. Außerdem gelingt es nicht mit befriedigender Genauigkeit eine Konstanz der Extinktionswerte zu erzielen. Der Ersatz der Bromwasserstoffsäure durch Natriumbromid kann daher von uns nicht empfohlen werden.

Einfluß von Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure auf die Färbung des Kupferbromid/Bromwasserstoffsäurekomplexes.

Da Bromwasserstoffsäure mit zahlreichen Metallen gefärbte Verbindungen bildet, wurde untersucht, welchen Einfluß die Phosphorsäure auf die Ausbildung der Kupferfärbung ausüben kann. Diese Untersuchung wurde als notwendig erachtet, da die Phosphorsäure als Zusatz beim Lösen in bestimmten Fällen Verwendung finden sollte. Außerdem war es interessant festzustellen, ob die Kupferbestimmung bei der technischen Anwendung auch in Lösungen möglich ist, bei der die Einwaage in Salzsäure bzw. Bromsalzsäure gelöst wurde.

Versuchsausführung. 800 µg Kupfer aus der verdünnten Kupferbromidlösung wurden mit steigenden Mengen konzentrierter Phosphorsäure (D 1,7) versetzt und mit 56%iger Bromwasserstoffsäure im 100 ml-Kolben zur Marke aufgefüllt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. *Einfluß von Phosphorsäure auf die Ausbildung der Extinktion des Kupferbromidkomplexes bei Auffüllung mit 56%iger Bromwasserstoffsäure.*
Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 546, 2,000 cm-Küvetten.

Kupferkonz. in µg/ml	ml Phorphos-säure	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktion berechnet für 2,00 cm-Küvetten
8,000	4	42,30	0,3737
8,000	8	42,36	0,3730
8,000	12	42,58	0,3708
8,000	20	42,90	0,3675
8,000	40	43,42	0,3623

Man ersieht aus den vorstehenden Werten, daß 0—8 ml Phosphorsäure in 100 ml Bestimmungslösung vorhanden sein dürfen, ohne einen wesentlichen Einfluß auf die Extinktion auszuüben. Aber auch größere Mengen Phosphorsäure haben keine sehr großen Extinktionsänderungen zur Folge. Soweit aus sonstigen Gründen größere Mengen an Phosphorsäure vorhanden sind, läßt sich durchaus eine exakte Kupferbestimmung ausführen, falls man immer für gleiche Phosphorsäuremengen sorgt und die Eichung unter diesen Bedingungen durchführt.

Wie man aus Tab. 4 (S. 98) ersehen kann, stören 0—20 ml konzentrierte Salzsäure in 100 ml Gesamtlösung die Kupferbestimmung mit Bromwasserstoffsäure nicht. Diese Feststellung ist sehr angenehm, da man so-

mit in vielen Lösungen, die stark salzsauer bei analytischen Arbeitsgängen anfallen, ohne Beseitigung der Salzsäure das Kupfer mit Bromwasserstoffsäure ungestört quantitativ bestimmen kann.

Tabelle 4. *Einfluß von Salzsäure auf die Ausbildung der Extinktion des Kupferbromidkomplexes bei Auffüllung mit 56%iger Bromwasserstoffsäure.*
Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 456, 2,000 cm-Küvetten.

Kupferkonz. in µg/ml	ml Salzsäure	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktion berechnet für 2,00 cm-Küvetten
8,000	4	42,30	0,3737
8,000	8	42,33	0,3734
8,000	12	42,29	0,3738
8,000	16	42,31	0,3736
8,000	20	42,32	0,3735
8,000	24	42,48	0,3718
8,000	40	42,91	0,3674

Aufnahme der Durchlässigkeitskurve und Auswahl des Filters.

Nachdem durch die vorstehenden Untersuchungen in großen Zügen die Bedingungen für die Kupferbestimmung ermittelt worden waren, sollte noch geprüft werden, ob die gewählte Meßbedingung an Hand der Durchlässigkeitskurve auch im physikalischen Sinne einer vernünftigen Auswahl entspricht. Hierzu wurde eine Kupferlösung mit Bromwasserstoffsäure hergestellt, die im Elko II unter der üblichen Meßbedingung (Quecksilberbrenner, Filter Hg 546) in der 1 cm-Küvette eine Extinktion von etwa 0,6 zeigte. Wie man aus der Abb. 2 ersehen kann, ist die gewählte Meßbedingung richtig und auch mit Filter S 53 E mit der Glühlampe möglich, da man dem Absorptionsmaximum hinreichend nahe kommt. Die höchsten Extinktionswerte werden mit Filter S 49 E erhalten, doch aus bestimmten chemischen Gründen wurde abgesehen, hierfür die Eichkurven aufzustellen.

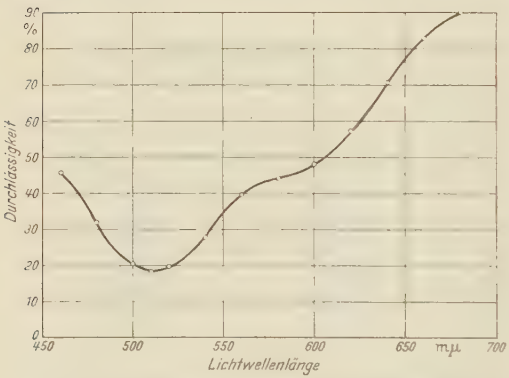

Abb. 2. Durchlässigkeitskurve von Kupferbromid in 51%iger Bromwasserstoffsäure, auf genommen mit Zeiß-Spektralphotometer M 4. — Die benutzte Kupferbromidlösung in Bromwasserstoffsäure zeigte in der 10 mm-Küvette im Elko II mit Quecksilberbrenner und Filter Hg 546 eine Extinktion von etwa 0,6.

Versuchsausführung. Mit Hilfe der Mikrobürette wurden wieder verschiedene Mengen der schon beschriebenen Kupferlösung in Meßkolben gegeben, mit 56%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke aufgefüllt und in Küvetten verschiedener Schichtdicken im Elko II gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tabelle 5. *Erfüllung des* Beersche*n Gesetzes in 56%iger Bromwasserstoffsäure für den Konzentrationsbereich 2,0—6,0 µg/ml Kupfer (Versuche C) bzw. 120—250 µg/ml Kupfer (Versuche D).*

Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 546, 5,000 cm-Küvetten (Versuche C), 0,100 cm-Küvetten (Versuche *D*).

Versuche	Konzentr. d. Kupfers µg ml	Durchlässigkeit % 5,00 bzw. 0.10 cm-Küvette	Extinktion berechnet für 5,00 bzw. 0,10 cm-Küvette	Extinktionsmodul	Extinktionsmodul je µg Cu/ml
C	2,000	58,32	0,2342	0,0468	0,0234
	4,000	33,90	0,4700	0,0940	0,0235
	6,000	19,79	0,7035	0,1405	0,0234
D	120,0	42,50	0,2808	2,808	0,0234
	200,0	34,08	0,4680	4,680	0,0234
	250,0	25,92	0,5850	5,850	0,0234

Wie man aus den vorstehenden Werten sieht, hat das Beersche Gesetz im Bereich von 2—250 µg/ml sicher Gültigkeit. Die Werte sind sehr gut reproduzierbar, so daß man sehr genaue Bestimmungen erhoffen darf. Außerdem ist zu erwarten, daß sich die sehr kleine Konzentration von 1 µg/ml sicher auch noch exakt bestimmen läßt.

Aufstellung von Eichkurven.

Zur Aufstellung der Eichkurven wurden in der schon bekannten Weise steigende Mengen von Kupferbromidlösung in Bromwasserstoffsäure mit der geeichten Bürette in 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit 56%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt. Mit Rücksicht darauf, daß die Normalausführung des Photometers die Lampenwechseleinrichtung zum

Tabelle 6. *Aufstellung der Eichkurve für den Konzentrationsbereich 4—24 µg/ml Kupfer mit 56%iger Bromwasserstoffsäure.*

Meßbedingung: Versuche E: Elko II, Glühlampe, Filter S 53, 1,000 cm-Küvette. Versuche F: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 546, 1,000 cm-Küvette.

Versuche	Konzentration d. Kupfers µg/ml	Durchlässigkeit % 1 cm-Küvette	Extinktionsmodul	Extinktionsmodul je µg Kupfer/ml
E	4,000	77,18	0,1125	0,4281
	8,000	59,57	0,2250	0,0281
	12,00	45,38	0,3374	0,0282
	16,00	35,48	0,4500	0,0281
	20,00	27,38	0,5624	0,0281
	24,00	21,14	0,6749	0,0281
F	4,000	80,50	0,0942	0,0235
	8,000	64,98	0,1872	0,0234
	12,00	52,23	0,2820	0,0234
	16,00	41,96	0,3771	0,0235
	20,00	33,88	0,4700	0,0235
	24,00	27,13	0,5665	0,0235

gleichzeitigen Betrieb von Quecksilber- und Glühlampe nicht umfaßt, wurden im Elko II Messungen sowohl mit der Glühlampe (Filter S 53 E) als auch mit dem Quecksilberbrenner (Filter Hg 546) durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tab. 6 (S. 99) wiedergegeben. Die höchsten Extinktionswerte werden mit Filter S 49 E erhalten, doch wird es schwieriger, bei gewissen Verunreinigungen störungsfrei messen zu können. Die Gründe für die Wahl der anderen Filter liegen in chemischen Verfahrensfragen begründet.

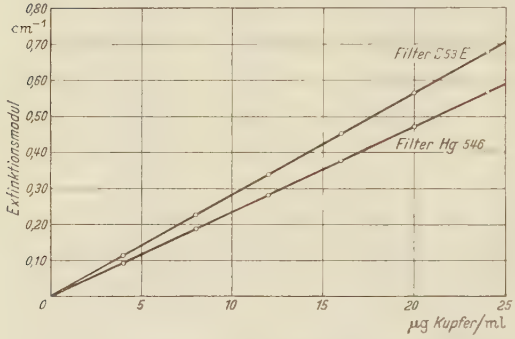

Abb. 3. Eichkurven von Kupfer in Bromwasserstoffsäure.

Die vorstehenden Eichpunkte sind in der Abb. 3 für die verschiedenen Filter graphisch wiedergegeben und liegen sämtlich auf einer Geraden.

Reproduzierbarkeit der Messung.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messung wurden 10 Lösungen mit einer Konzentration von je 8,0 µg/ml Kupfer in 56%iger Bromwasserstoffsäure gemessen. Es fanden wieder das Gerät Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 546 und 2.00 cm-Küvetten Verwendung. Gemessen wurde wieder wie üblich gegen eine Blindlösung. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die Meßtrommel des Elko II bei allen Messungen im gleichen Drehungssinn betätigt wurde, um einen etwaigen toten Gang praktisch unwirksam zu machen.

Tabelle 7.

Extinktion 2,00 cm-Küvetten	Durchlässigkeit %	Extinktion 2,00 cm-Küvetten	Durchlässigkeit %
$0{,}3737_6$	42,29	$0{,}3737_6$	42,29
$0{,}3737_6$	42,29	$0{,}3736_6$	42,30
$0{,}3737_6$	42,29	$0{,}3735_6$	42,31
$0{,}3737_6$	42,29	$0{,}3737_6$	42,29
$0{,}3736_6$	42,30	$0{,}3737_6$	42,29

Wie man aus Tab. 7 ersehen kann, ist die Reproduzierbarkeit des Verfahrens mit dem Elko II sehr gut. Die maximale Abweichung beträgt ± 0,0002 Extinktionseinheiten bei einer Konzentration von 8 µg Kupfer/ml. Da die Steigung bei der Eichkurve für 1 µg Kupfer/ml = 0,0234 Extinktionseinheiten entspricht, so läßt sich die Messung auf ungefähr 0,07 µg Kupfer/ml genau ausführen. Geht man z. B. von einer Einwaage

von 1 g Legierung aus, so entsprechen 100 μg Kupfer/ml einem Gehalt von 1%. Man kann also damit rechnen, soweit man keine sonstigen systematischen oder zufälligen Arbeitsfehler durchführt, den Kupfergehalt auf $\pm$ 0,01% genau zu bestimmen.

Zeitbeständigkeit der Färbung.

Wir haben festgestellt, daß die Zeitbeständigkeit des Kupferbromidkomplexes sehr gut ist. Lösungen, die im Dunkeln wochenlang aufbewahrt wurden, zeigten unveränderte Extinktionswerte.

Störungsmöglichkeiten.

Da die Bromwasserstoffsäure mit vielen Metallen gefärbte Verbindungen bildet, bestehen grundsätzlich viele Störmöglichkeiten. Unsere Arbeiten zur Aufklärung der möglichen Störungen und ihre Beseitigung sind noch nicht beendet, so daß hierauf zu einem späteren Termin zurückgekommen werden soll, zumal wir noch die Reaktion der Bromwasserstoffsäure mit einigen anderen Metallen untersuchen werden.

Einfluß der Temperatur auf die Ausbildung der Extinktion.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Ausbildung der Extinktion kennen zu lernen, wurde eine bei Normaltemperatur (20° C) hergestellte Lösung von Kupferbromid in Bromwasserstoffsäure mit der Konzentration 8 μg Kupfer ml bei verschiedenen Temperaturen im Elko II in der 2 cm-Küvette mit dem Quecksilberbrenner und Filter Hg 546 gemessen. Die Temperaturen sind etwa auf $\pm$ 1° C genau, da bei der Messung kein Thermostat benutzt wurde.

Tabelle 8. *Temperaturabhängigkeit der Extinktion.*

Meßtemperatur in ° C	abgelesene Durchlässigkeit	Extinktion für 20 mm-Küvette errechnet
5	42,53	0,3713
10	42,36	0,3730
23	42,30	0,3737
30	42,35	0,3732
35	42,25	0,3742

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß der Kupferbromidkomplex zu exakten photometrischen Messungen herangezogen werden kann. Es empfiehlt sich hierbei, die Messung in mindestens 51%iger Bromwasserstoffsäure vorzunehmen. Auf Grund der Aufnahme der Durchlässigkeitskurve mit einem Spektralphotometer, das mit Glasmonochromator ausgerüstet war, ergab sich bei 510 mμ ein Absorptionsmaximum und bei 580 mμ ein Nebenmaximum, so daß die photometrische Auswertung mit dem Gerät

Elko II sowohl mit dem Quecksilberbrenner und Filter Hg 546 als auch mit der Glühlampe und mit den Filtern S 53 E und S 49 E erfolgen kann. Es wird weiterhin gezeigt, daß das Beersche Gesetz mindestens im Konzentrationsbereich von 2—250 μg Kupfer/ml gilt. In gesonderten Messungen wurde festgestellt, daß eine Zeitabhängigkeit in der Farbausbildung nicht besteht und die Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem Gerät Elko II sehr gut ist. Soweit man unter den angegebenen Meßbedingungen im Temperaturgebiet von 10—30° C arbeitet, sind Temperatureinflüsse auf die optische Messung nicht zu erwarten, bzw. für die meisten Fälle vernachlässigbar.

Literatur.

[1] 1950 Book of ASTM Methods of Chemical Analysis of Metals. American Society for Testing Materials (1950). — [2] Denigès, G., u. E. Simonot: Bull. Soc. pharm. Bordeaux **54**, 337 (1915). — [3] Erler, K.: Diese Z. **130**, 192 (1950).

Dr. Walter Nielsch, Laucherthal/Hohenzollern.

Aus der Versuchsanstalt
der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung, Laucherthal.

Die photometrische Bestimmung des Eisens mit Bromwasserstoffsäure.

Von
Walter Nielsch und Gerhard Böltz.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 4. Februar 1954.)

Einleitung.

Kürzlich haben wir die Bedingungen aufgezeigt, unter denen Kupfer mit Bromwasserstoffsäure exakt photometrisch bestimmt werden kann[1]. Um mögliche Störungen durch Eisen in geeigneter Weise beseitigen oder die Bestimmung eventuell mit Kupfer gemeinsam durchführen zu können, schien es uns wünschenswert, die Bestimmungsmöglichkeiten des Eisens mit Bromwasserstoffsäure näher zu untersuchen.

Versuche und Versuchsergebnisse.

Reagenzien. Alle bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen benutzten Reagenzien waren soweit eine Abweichung nicht angegeben ist, Präparate pro analysi der Firma Merck, Darmstadt.

Apparatur. Die optischen Messungen zur Ermittlung der Durchlässigkeitskurve des Eisenbromides in Bromwasserstoffsäure wurden mit einem Spektralphotometer mit Monochromator, Type M 4 und M 4 Q der Firma Carl Zeiß, Oberkochen, ausgeführt. Die Untersuchung der Einflüsse und die Ausarbeitung des Bestimmungsverfahrens geschah mit Hilfe photometrischer Messungen (Filter) mit dem Quecksilberbrenner in Verbindung mit dem Filter Hg 436 oder mit der Glüh-

lampe und Filter S 42 E. Um die Versuchseinflüsse bei der Ausarbeitung des Analysenverfahrens sicher zu erfassen, wurde zur Ausnutzung der vollen möglichen Meßgenauigkeit des Elko II-Gerätes an der Durchlässigkeitsskala sorgfältig die Ablesung vorgenommen. Im allgemeinen wurde nur einmalig gemessen. Abweichende Durchlässigkeitswerte in den Versuchsreihen wurden zur Kontrolle doppelt gemessen. Doch ergaben sich niemals größere Abweichungen in den Durchlässigkeitswerten als $\pm$ 0,01%. Hierzu wurden die Triebknöpfe des Gerätes bei den Messungen zur Ausschaltung etwaiger systematischer Fehler durch den toten Gang immer in gleichbleibender und in derselben Drehrichtung bedient. Alle mitgeteilten Meßwerte sind durch einmalige Messung gewonnen. Es wurde darauf verzichtet, Mittelwerte zu bilden, da die Streuung der Messungen so klein ist, daß auf eine Verkleinerung der zufälligen Fehler im Meßergebnis durch Mittelbildung über mehrere Einzelmessungen verzichtet werden konnte. Sämtliche Volumenmeßgeräte waren amtlich geeicht und wurden sorgfältig benutzt, um systematische und zufällige Meßfehler so klein wie möglich zu halten. Außerdem blieb die Arbeitstemperatur immer nahe bei 20° C, doch wurde ein Thermostat nicht benutzt. Alle optischen Messungen wurden gegen entsprechende Blindlösungen im Kompensationsverfahren durchgeführt.

Aufnahme der Durchlässigkeitskurve und Auswahl der Filter.

Um die Durchlässigkeitskurve aufnehmen zu können, wurde Armco-Eisen in Bromwasserstoffsäure gelöst und mit 56%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt. Diese Lösung zeigte im Elko II mit dem Quecksilberbrenner und Filter Hg 436 eine Extinktion von etwa E = 0,6 in der

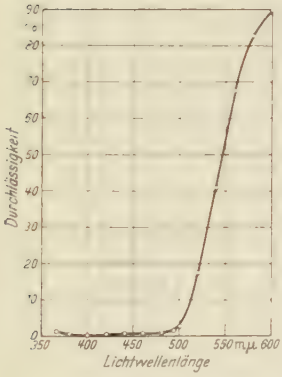

Abb. 1.

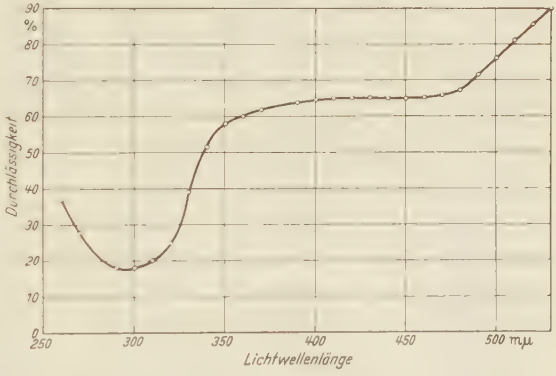

Abb. 1a.

Abb. 1. Durchlässigkeitskurve von Eisenbromid in Bromwasserstoffsäure, aufgenommen mit Zeiß-Spektralphotometer M 4. Die benutzte Lösung zeigte im Elko II in 1 cm-Küvette mit Quecksilberbrenner und Filter Hg 436 eine Extinktion von etwa 0,6.

Abb. 1a. Durchlässigkeitskurve von Eisenbromid in Bromwasserstoffsäure aufgenommen mit Zeiß-Spektralphotometer M 4 Q gegen Blindlösung. Die benutzte Lösung zeigte unter den in Abb. 1. angegebenen Bedingungen eine Extinktion von etwa 0,3.

1 cm-Küvette. Dann wurde diese Lösung im Spektralphotometer M 4 und M 4 Q auf ihre Durchlässigkeit in verschiedenen Spektralbereichen geprüft. Die gewonnenen Ergebnisse der spektralphotometrischen Messungen sind in Abb. 1 und 1a für die verschiedenen Lichtwellenlängen dargestellt. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, liegt das Absorptionsmaximum

im Bereich von 365—500 mμ. Man kann also eine ganze Reihe sowohl der Hg-Filter als auch der S-Filter benutzen. Wir haben unsere Versuche im wesentlichen mit Hg 436 und in einigen Fällen auch mit S 42 E durchgeführt.

Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Färbung.

Abhängigkeit der Extinktion von der Säurekonzentration.

Versuchsausführung. 100,0 mg Armco-Eisen wurden in 25 ml 56%iger Bromwasserstoffsäure und 2 ml Brom-Bromwasserstoffsäuregemisch (10 ml Brom mit 56%iger Bromwasserstoffsäure auf 100 ml aufgefüllt) gelöst und das Brom verkocht. Es ergibt sich somit eine Eisenkonzentration von 1 mg Eisen je ml. Von dieser Stammlösung wurde eine Verdünnung hergestellt, indem man 10 ml mit Hilfe einer geeichten Titrierbürette in einen 100 ml-Kolben überführte und mit 56%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke auffüllte. Diese verdünnte Eisen-Eichlösung besitzt eine Konzentration von 100 μg Eisen je ml. Mit einer geeichten Bürette (10 ml Inhalt) wurden 4 ml der verdünnten Eisenlösung in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und mit Bromwasserstoffsäure verschiedener Konzentrationen aufgefüllt. In analoger Weise wurde eine Blindlösung (ohne Eisenzusatz) hergestellt, die bei der optischen Messung jeweils als Kompensationsflüssigkeit diente. Die angegebenen Säurekonzentrationen wurden in gesonderten Versuchen durch Titration mit Natronlauge ermittelt. Im übrigen sind die Versuche und ihre Ergebnisse in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. *Einfluß der Bromwasserstoffsäurekonzentration auf die Ausbildung der Extinktion von Eisenbromid in Bromwasserstoffsäure.*

Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 436, 1,000 cm-Küvette, gegen Blindlösung gemessen.

Konzentration μg Eisen/ml	%-Gehalt der Bromwasserstoffsäure z. Auffüllung	Durchlässigkeit in % abgelesen	*	**
4,000	66,0	43,86	0,3579	0,0895
4,000	60,2	43,85	0,3580	0,0895
4,000	58,5	43,86	0,3579	0,0895
4,000	54,3	43,87	0,3578	0,0895
4,000	51,6	43,86	0,3579	0,0895
4,000	51,0	43,86	0,3579	0,0895
4,000	50,5	44,00	0,3565	0,0891
4,000	48,1	45,52	0,3418	0,0854
4,000	44,0	48,31	0,3160	0,0790
4,000	40,1	51,05	0,2921	0,0703

* Extinktionsmodul aus der Durchlässigkeit berechnet.
** Extinktionsmodul für 1 μg Eisen je ml.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, daß die Bromwasserstoffsäurekonzentration mindestens 51%ig sein muß. Dies ist übrigens die gleiche Säurekonzentration, die auch zur photometrischen Bestimmung des Kupfers als Bromid benötigt wird[1].

Versuche des Ersatzes der Bromwasserstoffsäure durch Natriumbromid.

Es kamen wieder 4 ml der verdünnten Eisenbromidlösung mit 4 μg Eisen je ml in 56%iger Bromwasserstoffsäure zur Anwendung. Zusätzlich wurde festes Natriumbromid in wechselnden und steigenden Mengen

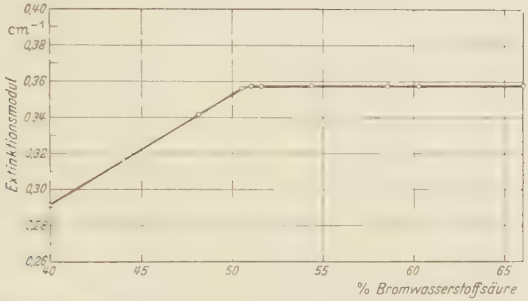

Abb. 2. Abhängigkeit der Eisen(III)-bromidextinktion vom Prozentgehalt der Bromwasserstoffsäure. Versuchsdaten siehe Tab. 1.

in die Lösung eingetragen und die Extinktion gemessen. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Eisenlösung mit geringeren Mengen Natriumbromid versetzt und mit 40%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt.

Tabelle 2. *Einfluß des Natriumbromids auf die Ausbildung der Extinktion des Eisenbromidkomplexes bei Auffüllung mit Wasser (Versuche A) bzw. mit 40%iger Bromwasserstoffsäure (Versuche B).*

Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 436, 1,000 cm-Küvetten.

Versuche	Konzentration μg Eisen ml	Natriumbromid g	Durchlässigkeit %	Extinktionsmodul berechnet
A	4,000	40,0	68,45	0,1646
	4,000	60,0	61,70	0,2097
	4,000	72,0	58,91	0,2298
B	4,000	0	51,06	0,2921
	4,000	20,0	48,20	0,3169
	4,000	40,0	45,80	0,3391

Aus den Versuchen der Tab. 2 ist ersichtlich, daß es nicht möglich ist, die Bromwasserstoffsäure durch Natriumbromid zu ersetzen. Außerdem war es schwierig, optisch klare Lösungen zu erhalten, da die Löslichkeit des Natriumbromids teilweise schon überschritten war.

Einfluß von Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure auf die Färbung des Eisenbromidkomplexes.

Versuchsausführung. 400 μg Eisen in Form der verdünnten Eisenlösung wurden mit steigenden Mengen konzentrierter Phosphorsäure (D 1,7) versetzt und mit 56%iger Bromwasserstoffsäure im 100 ml-Kolben zur Marke aufgefüllt. In einer zweiten Versuchsreihe kam statt Phosphorsäure konzentrierte Salzsäure zur Anwendung. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 (S. 106) wiedergegeben.

Tabelle 3. *Einfluß von Phosphorsäure (Versuche C) und konzentrierter Salzsäure (Versuche D) auf die Ausbildung der Extinktion des Eisenbromidkomplexes bei Auffüllung mit Bromwasserstoffsäure.*

Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 436, 1,000 cm-Küvetten.

Versuche	Konzentration µg Eisen/ml	Phosphorsäure ml	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul berechnet
C	4,000	4,000	43,86	0,3579
	4,000	8,000	43,86	0,3579
	4,000	12,000	45,55	0,3415
	4,000	20,000	48,04	0,3183
Versuche	**Konzentration µg Eisen/ml**	**Salzsäure in ml**	**Durchlässigkeit in % abgelesen**	**Extinktionsmodul berechnet**
D	4,000	4,000	43,85	0,3579
	4,000	8,000	43,86	0,3580
	4,000	10,000	49,15	0,3085

Wie man aus der Tab. 3 ersehen kann, wirken sich kleine Mengen der zur Anwendung gekommenen Säuren nicht störend aus. So dürfen 0 bis 8 ml Phosphorsäure und 0—8 ml konzentrierte Salzsäure in 100 ml Lösung vorhanden sein, ohne daß eine Änderung der Extinktion des Eisenbromidkomplexes in 56%iger Bromwasserstoffsäure eintritt.

Erfüllung des Lambert-Beer*schen Gesetzes.*

Versuchsausführung. Mit Hilfe einer geeichten Mikrobürette wurden verschiedene Mengen der verdünnten Eisenlösung in Bromwasserstoffsäure in verschiedene Meßkolben gegeben und mit 56%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke aufgefüllt. Entsprechend wurde jeweils eine Blindlösung ohne Eisenzusatz hergestellt. Die eisenhaltige Lösung wurde gegen die zugehörige Blindlösung gemessen. Je nach dem Extinktionsbereich kamen 0,1 oder 5,0 cm-Küvetten in Anwendung.

Tabelle 4. *Erfüllung des* Beer*schen Gesetzes in 56%iger Bromwasserstoffsäure im Konzentrationsbereich von 0,4—2,0 µg Eisen je ml (Versuche E), bzw. 20—80 µg Eisen je ml (Versuche F).*

Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 436; 5,000 cm-Küvette (Versuche E), 0,100 cm-Küvette (Versuche *F*).

Versuche	Konzentration µg Eisen/ml	Durchlässigkeit % 5,000 cm-Küvette	Extinktion 5,000 cm-Küvette	Extinktionsmodul berechnet	Extinktionsmodul je µg Eisen/ml
E	0,400	66,89	0,1789	0,0358	0,0895
	1,000	35,68	0,4476	0,0895	0,0895
	2,000	12,72	0,8952	0,1790	0,0895
Versuche	**Konzentration µg Eisen/ml**	**Durchlässigkeit % 0,100 cm-Küvette**	**Extinktion 0,100 cm-Küvette**	**Extinktionsmodul berechnet**	**Extinktionsmodul je µg Eisen/ml**
F	20,00	66,23	0,1789	1,789	0,0895
	50,00	35,68	0,4476	4,476	0,0895
	80,00	19,25	0,7156	7,156	0,0895

Wie man aus Tab. 4 ersehen kann, ist unter den gewählten Meßbedingungen das LAMBERT-BEERsche Gesetz sehr streng erfüllt und gilt mindestens im Konzentrationsbereich von 0,2—80 μg Eisen/ml Lösung.

Tabelle 5. *Aufstellung der Eichkurve im Konzentrationsbereich von 2—10 μg Eisen je ml in 56%iger Bromwasserstoffsäure.*
Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter Hg 436, 1,000 cm-Küvetten.

Konzentration μg Eisen/ml	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul berechnet	Extinktionsmodul je μg Eisen/ml
2,000	66,23	0,1789	0,0895
4,000	43,86	0,3579	0,0895
6,000	29,04	0,5370	0,0895
8,000	19,23	0,7160	0,0895
10,000	12,72	0,8952	0,0895

Tabelle 6. *Aufstellung der Eichkurve im Konzentrationsbereich von 2—10 μg Eisen je ml in 56%iger Bromwasserstoffsäure.*
Meßbedingung: Elko II, Glühlampe, Filter S 42E, 1,000 cm-Küvetten.

Konzentration μg Eisen/ml	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul berechnet	Extinktionsmodul je μg Eisen/ml
2,000	69,67	0,1569	0,0785
4,000	48,53	0,3140	0,0785
6,000	33,82	0,4709	0,0785
8,000	23,55	0,6280	0,0785
10,000	16,41	0,7849	0,0785

Aufstellung der Eichkurven.

Zur Aufstellung der Eichkurven wurden in der schon bekannten Arbeitsweise steigende Mengen Eisenbromidlösung in Bromwasserstoffsäure mit einer geeichten Bürette in 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit 56%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt. In gleicher Weise, aber ohne Eisenbromidzusatz wurden entsprechende Blindlösungen angefertigt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tab. 5 und 6 und in Abb. 3 wiedergegeben.

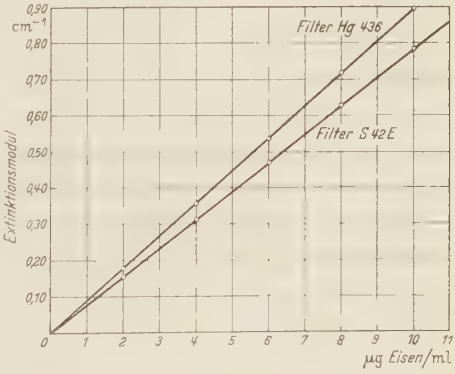

Abb. 3. Eichkurven für Eisenbromid in 56%iger Bromwasserstoffsäure.

Wie man aus der Abb. 3 ersehen kann, liegen die Meßpunkte ohne jede Streuung auf Geraden, die jeweils für die gewählte Meßbedingung Gültigkeit haben, doch läßt der gewählte Maßstab nicht die hohe Genauigkeit erkennen, die auf Grund der Tab. 5 und 6 erreichbar ist.

Zeitbeständigkeit.

Die Zeitbeständigkeit der zur Messung benutzten Färbung ist sehr gut. Im Dunkeln über Wochen aufbewahrte Lösungen zeigten unveränderte Extinktionswerte.

Temperaturabhängigkeit der Extinktion.

In besonderen Versuchen konnte festgestellt werden, daß in dem Temperaturbereich zwischen 15 und 30° C mit der Temperatur keine Extinktionsänderungen eintreten, soweit man die beschriebenen Meßbedingungen einhält.

Störungsmöglichkeiten.

Die Störungsmöglichkeiten wurden noch nicht näher untersucht, da zahlreiche Metalle ebenfalls gefärbte Verbindungen unter den benutzten Bedingungen geben können. Doch werden wir in getrennten Untersuchungen über die bestehenden Störungs- und Tarnungsmöglichkeiten zu einem späteren Zeitpunkt berichten.

Zusammenfassung.

Es wurde die Durchlässigkeitskurve von Eisenbromid in 56%iger Bromwasserstoffsäure mit Spektralphotometern mit Monochromatoreinrichtung aufgenommen. Die gefärbte Lösung hat im Bereich von 280—310 mμ und 365—490 mμ je ein Absorptionsmaximum. Auf Grund des Verlaufes der Durchlässigkeitskurve können sowohl verschiedene S-Filter als auch Hg-Filter bei der Messung im Elko II in Verbindung mit der Glühlampe oder Quecksilberlampe benutzt werden. Es wird gezeigt, daß man eine mindestens 51%ige Bromwasserstoffsäure anwenden muß, um von der Säurekonzentration unabhängige Extinktionswerte zu erhalten. Ein Ersatz der Bromwasserstoffsäure durch Natriumbromid ist nicht möglich. Kleine Mengen an konzentrierter Phosphorsäure oder Chlorwasserstoffsäure haben keinen Einfluß auf die Ausbildung der Extinktion unter den gewählten Meßbedingungen. Es wird gezeigt, daß das Beersche Gesetz sehr streng erfüllt ist und mindestens in dem Bereich von 0,2—80 μg Eisen je ml Lösung Gültigkeit hat. Ein Temperatureinfluß auf die Ausbildung der Extinktion konnte unter den gewählten Meßbedingungen nicht festgestellt werden, da im Absorptionsmaximum gemessen wird. Die erhaltene Färbung ist zeitlich sehr konstant und hat sich bei Aufbewahrung im Dunkeln über Wochen nicht verändert.

Literatur.

[1] Nielsch, W., u. G. Böltz: vgl. diese Z. **142**, 94 (1954).

Dr. Walter Nielsch, Laucherthal/Hohenzollern.

Aus der Versuchsanstalt
der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung, Laucherthal.

Eine neue photometrische Zinnbestimmungsmethode mit Bromwasserstoffsäure.

Von
WALTER NIELSCH und GERHARD BÖLTZ.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. Februar 1954.)

Einleitung.

Photometrische Bestimmungen des Zinns sind bisher in der Betriebsanalyse bei Vorliegen größerer Konzentrationen nicht angewendet worden. Bei der systematischen Überprüfung der erhaltenen Färbungen von konzentrierter Bromwasserstoffsäure mit verschiedenen Metallen[1], ergab Zinn eine Gelbfärbung, die sich bei näherer Untersuchung als photometrisch auswertbar erwies. Da für eine derartige Bestimmung ein vielseitiges Interesse bestehen dürfte, möchten wir die Grundlagen dieses Verfahrens nachstehend kurz beschreiben.

Versuche und Versuchsergebnisse.

Reagenzien. Alle bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen benutzten Reagenzien waren, soweit eine Abweichung nicht angegeben ist, Präparate pro analysi der Firma Merck, Darmstadt. Die zur Anwendung gekommene Bromwasserstoffsäure war in einer Glasschliffapparatur frisch destilliert und völlig farblos.

Apparatur. Die optischen Messungen zur Ermittlung der Durchlässigkeitskurve des Zinn(IV)-bromides in Bromwasserstoffsäure wurden mit einem Spektralphotometer mit Quarzoptik (Monochromator, Type M 4 Q) der Firma Carl Zeiß, Oberkochen, ausgeführt. Die Untersuchung der Versuchseinflüsse und die Ausarbeitung des photometrischen Bestimmungsverfahrens geschah mit Hilfe filterphotometrischer Messungen im Gerät Elko II der Firma Carl Zeiß, Oberkochen. Das Gerät Elko II wurde mit dem Quecksilberbrenner, (UV)-Kondensor II und Filter S 38 E benutzt. Um die Versuchseinflüsse sehr genau und sicher zu erfassen, wurde unter Ausnutzung der vollen möglichen Meßgenauigkeit des Elko II an der Durchlässigkeitsskala sorgfältig die Ablesung vorgenommen. Für jeden Versuch wurde allgemein einmalig abgelesen. Ergaben sich aus der Versuchsstellung abweichende Durchlässigkeitswerte, so wurde innerhalb der Versuchsserie der abweichende Wert doppelt gemessen. Hierbei ergaben sich aber niemals größere Abweichungen in den Durchlässigkeitswerten als $\pm$ 0,01%. Hierzu wurden die Triebknöpfe des Elko II-Gerätes in immer gleichbleibender Weise bei jeder einzelnen Messung zur Ausschaltung systematischer Fehler durch den toten Gang stets in der gleichen Drehrichtung bedient. Diese Vorsichtsmaßregel ist nur erforderlich, wenn man Wert darauf legt, die vierte Dezimale der Extinktion möglichst genau zu bestimmen. Bei geringeren Ansprüchen an Genauigkeit ist der Einfluß des toten Ganges belanglos. Bei sorgfältigem Arbeiten ist es möglich, sehr genaue Messungen durchzuführen und somit

schon die geringsten Versuchseinflüsse zu erfassen. Alle mitgeteilten Meßwerte sind durch einmalige Messung gewonnen. Auf eine an sich zulässige Mittelwertbildung aus vielen Meßwerten konnte verzichtet werden, da die Streuung der Messungen so gering ist, daß eine Verkleinerung der zufälligen Fehler der Einzelwerte durch Mittelwertbildung sich als nicht notwendig erwies. Sämtliche verwendeten Volumenmeßgeräte waren amtlich geeicht und wurden sorgfältig benutzt, um systematische und zufällige Meßfehler möglichst klein zu halten. Außerdem blieb die Arbeitstemperatur immer nahe bei 20° C, doch fand ein Thermostat keine Verwendung. Alle optischen Messungen wurden gegen entsprechende Blindlösungen im Kompensationsverfahren sowohl im Spektralphotometer (Ausschlagsverfahren) als auch im Filterphotometer Elko II (Substitutionsmethode) durchgeführt.

Aufnahme der Durchlässigkeitskurve mit dem Spektralphotometer und Auswahl des Filters für Elko II.

Eine Zinn(IV)-bromidlösung in 48%iger Bromwasserstoffsäure, die im Elko II in der 1 cm-Küvette eine Extinktion von etwa 0,6 zeigte, wurde im Zeiß-Spektralphotometer M 4 Q in den verschiedenen Spektralbereichen auf ihre Durchlässigkeit geprüft.

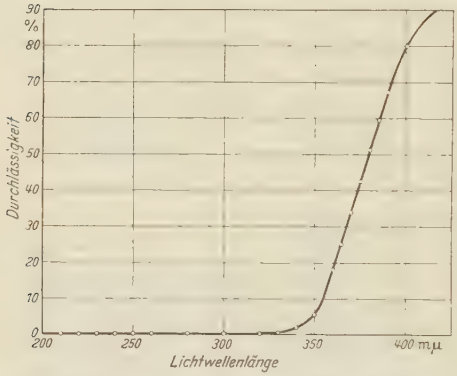

Abb. 1. Durchlässigkeitskurve von Zinn in 48%iger Bromwasserstoffsäure, aufgenommen in 1,000 cm-Küvetten gegen Bromwasserstoffblindlösung im Zeiß-Spektralphotometer M 4 Q. Die verwendete Lösung zeigte im Elko II mit Quecksilberbrenner, (UV)-Kondensor II, Filter S 38 E in 1,000 cm-Küvetten eine Extinktion von ~ 0,6.

Das Ergebnis ist in der Abb. 1 wiedergegeben. Hieraus ersieht man, daß das Durchlässigkeitsminimum unterhalb 330 mμ liegt und somit im Minimum mit dem Elko II nicht mehr gemessen werden kann. Die größte Annäherung an das Durchlässigkeitsminimum erhält man im Elko II mit dem Quecksilberbrenner, (UV)-Kondensor II und Filter S 38 E, da hierbei die monochromatische Lichtstrahlung der Quecksilberliniengruppe bei 366 mμ bei der Messung wirksam ist. Da man bereits im stark ansteigenden Kurvenast mißt, war es von besonderem Interesse, ob sich trotzdem eine exakte photometrische Bestimmung durchführen läßt.

Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration der Bromwasserstoffsäure.

Versuchsausführung. 150,0 mg Zinn wurden in 25 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von 2 ml Brom-Bromwasserstoffsäuregemisch (10 ml Brom mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 100 ml aufgefüllt) gelöst und das Brom vorsichtig verkocht. Anschließend wurde mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung hat somit eine Zinnkonzentration von 1,5 mg Zinn je ml. Von dieser Stammlösung wurden mit Hilfe einer 10 ml-Bürette jeweils 4 ml in einen

50 ml-Kolben gegeben und mit Bromwasserstoffsäure verschiedener Konzentration aufgefüllt. Diese Lösungen mit verschiedener Bromwasserstoffkonzentration enthalten somit konstant 120 μg Zinn je ml. Obwohl die Bromwasserstoffsäure frisch destilliert und klar war, wurde immer gegen eine entsprechende Blindlösung gemessen.

Tabelle 1.

Meßbedingung: Elko II. Quecksilberbrenner. Filter S 38E, (UV)-Kondensor II, 1,000 cm-Küvette.

Zinnkonz. in μg/ml	%-Gehalt der Bromwasserstoffsäure zum Auffüllen	Durchlässigkeit %	Extinktionsmodul	Extinktionsmodul je μg Sn/ml
120	66	15,60	0,8069	0,00674
120	60,6	16,00	0,7959	0,00663
120	54,0	16,38	0,7857	0,00654
120	48,0	16,52	0,7820	0,00650
120	46,2	16,72	0,7768	0,00646
120	44,1	17,32	0,7614	0,00634
120	41,2	18,80	0,7258	0,00605
120	37,3	22,32	0,6513	0,00543
120	32,6	30,02	0,5226	0,00435
120	28,4	40,50	0,3925	0,00327
120	23,6	56,19	0,2503	0,00209
120	19,0	74,61	0,1272	0,00106
120	16,0	94,38	0,0251	0,00020
120	13,0	100,00	0,0000	0,00000

Die in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnisse sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Man sieht daraus, daß die Extinktion grundsätzlich von der Säurekonzentration abhängig ist. Man ist daher gezwungen, bei der

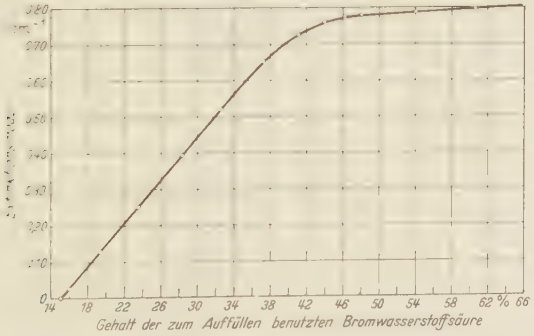

Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Zinnbromidkomplexes (120 μg Zinn/ml) von der Bromwasserstoffkonzentration. Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter S 38E, 1,00 cm-Küvetten gegen Blindlösung.

praktischen Anwendung mindestens 46%ige Bromwasserstoffsäure zu verwenden. Es muß allerdings bei der Eichung und bei der Anwendung immer auf die gleiche Bromwasserstoffsäurekonzentration geachtet werden.

Einfluß von verschiedenen Säuren auf die Extinktion.

Besonders wenn in einem photometrischen Analysengang die Bestimmung mehrerer Bestandteile aus einer Stammlösung erfolgen soll, kann es vorkommen, daß verschiedene Säuren oder Säuregemische zum Lösen benutzt werden. Es war daher erforderlich zu prüfen, ob Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure einen Einfluß auf die Extinktionsausbildung haben können.

Versuchsausführung. Aus der Zinnstammlösung wurden wieder 4 ml in 50 ml-Kolben gegeben und so bei konstanter Zinnkonzentration ansteigende Mengen von konzentrierter Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure hinzugefügt. Dann wurde mit 48%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt und gegen eine entsprechende Blindlösung (also ohne Zinn) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2.
Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter S 38 E, (UV)-Kondensor II, 1,000 cm-Küvette.

Zinnkonz. µg/ml	Zusatz: ml konz. Salzsäure	Durchlässigkeit %	Extinktionsmodul berechnet
120	0	16,52	0,7820
120	1	39,20	0,4067
120	2	44,00	0,3565
120	5	53,10	0,2749
120	10	72,55	0,1393
	ml konz. Phosphorsäure		
120	0	16,52	0,7820
120	1	16,55	0,7812
120	2	17,35	0,7607
120	5	22,32	0,6513
	ml konz. Schwefelsäure		
120	0	16,52	0,7820
120	1	22,50	0,6478
120	2	40,51	0,3924
120	3	74,61	0,1272

Wie man aus Tab. 2 ersehen kann, ergeben bereits kleine Mengen Salzsäure ein wesentliches Herabsetzen der Extinktion. Aus diesem Grunde darf also Salzsäure nicht zugegen sein.

Phosphorsäure setzt die Extinktion ebenfalls herab. Phosphorsäuremengen bis 1 ml üben aber noch keinen sehr großen Einfluß aus, so daß man bei Bestimmungen mit geringerem Genauigkeitsgrad den Einfluß bis zu dieser Grenzmenge nicht zu berücksichtigen braucht. Will man die Genauigkeit des Photometers ganz ausnutzen, muß ein kleiner Gehalt an Phosphorsäure bei der Eichung berücksichtigt werden.

Schwefelsäure setzt bereits in kleinen Mengen die Extinktion des Zinn(IV)-bromides in Bromwasserstoffsäure stark herab. Schwefelsäure darf daher in der Bestimmungslösung nicht anwesend sein.

Erfüllung des LAMBERT-BEER*schen Gesetzes.*

Zur Überprüfung ob die Lösungen dem LAMBERT-BEERschen Gesetz Folge leisten, wurde der Konzentrationsbereich von 8—24 μg Zinn/ml in den 5 cm-Küvetten und der Konzentrationsbereich 400—1200 μg Zinn/ml in den 0,100 cm-Küvetten durchgemessen. Die Herstellung der Meßlösungen geschah in der schon beschriebenen Arbeitsweise.

Tabelle 3.

Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter S 38 E, (UV)-Kondensor II, 5,000 cm-Küvette.

Zinnkonz. μg/ml	Durchlässigkeit % 5,000 cm-Küvette	Extinktion, berechnet für 5,000 cm-Küvette	Extinktionsmodul	Extinktionsmodul je μg Sn/ml
8	54,88	0,2606	0,0521	0,00651
16	30,11	0,5214	0,1043	0,00651
24	16,52	0,7820	0,1564	0,00651
	Durchlässigkeit % 0,100 cm-Küvette	Extinktion berechnet für 0,100 cm-Küvette		
400	54,86	0,2607	2,607	0,00651
800	30,11	0,5213	5,213	0,00651
1200	16,52	0,7820	7,820	0,00651

Aufstellung der Eichkurve. 100,0 mg Zinn wurden in 25 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure + 2 ml Brom-Bromwasserstoffsäure gelöst, das überschüssige Brom wurde verkocht. Von dieser Stammlösung wurden verschiedene Mengen sorgfältig mit einer Titrierbürette abgemessen und in 50 ml-Kolben übergeführt. Anschließend wurde mit 48%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt. Es wurde gegen eine Blindlösung gemessen.

Tabelle 4.

Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter S 38 E, (UV)-Kondensor II, 10 mm-Küvette.

ml Stammlösung	Konz. μg Zinn/ml	Durchlässigkeit %	Extinktionsmodul	Extinktionsmodul je μg Sn/ml
2,00	40	54,86	0,2607	0,00651
3,00	60	40,67	0,3906	0,00651
4,00	80	30,11	0,5213	0,00651
5,00	100	22,30	0,6517	0,00651
6,00	120	16,52	0,7820	0,00651

Wie man aus den vorstehenden Messungen und aus den Tabellenwerten zur Überprüfung des LAMBERT-BEERschen Gesetzes ersehen kann, ist trotz der Messung an einer Absorptionskante eine völlig lineare Beziehung im Konzentrationsbereich von 8 μg Zinn/ml bis 1200 μg Zinn/ml unter den

gewählten Meßbedingungen zwischen Konzentration und Extinktion vorhanden. Das Verfahren ist daher gut für photometrische Analysen geeignet.

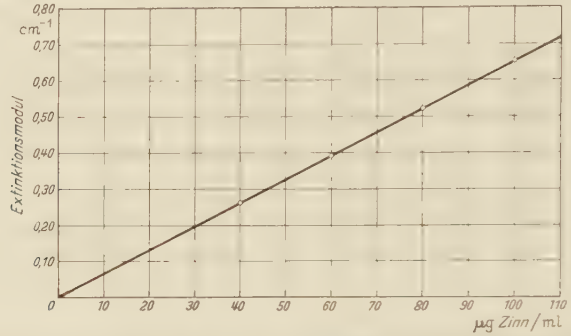

Abb. 3. Eichkurve für den Zinnbromidkomplex in 48%iger Bromwasserstoffsäure. Meßbedingung: Elko II, (UV)-Kondensor II, Filter S 38E, Hg-Brenner.

Zeitbeständigkeit.

Die Zeitbeständigkeit der Färbung ist sehr gut. Sofort nach dem Auffüllen ist die Extinktion konstant und ändert sich auch innerhalb mehrerer Tage nicht mehr.

Störmöglichkeiten.

Die Störmöglichkeiten wurden noch nicht näher untersucht, da es uns noch nicht möglich war, die Eigenschaften aller anderen Metalle, die mit Bromwasserstoffsäure gefärbte Verbindungen bilden können, vollständig zu untersuchen. Dieser Teil soll daher noch nachgeholt werden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß konzentrierte Bromwasserstoffsäure mit Zinn-(IV)-bromid eine Gelbfärbung ergibt. Das Absorptionsmaximum dieser Färbung erstreckt sich von 200—330 mμ. Photometrische Messungen mit dem Filterphotometer Elko II mit Hilfe der Quecksilberliniengruppe bei 366 mμ (UV-Kondensor II, Quecksilberbrenner und Filter S 38E) haben ergeben, daß eine exakte photometrische Zinnbestimmung möglich ist. Die Extinktion der Lösung ist von der Konzentration der Bromwasserstoffsäure abhängig, so daß es erforderlich ist, bei gleichbleibender Bromwasserstoffsäurekonzentration zu arbeiten. Sehr kleine Mengen Phosphorsäure stören nicht, während Salz- und Schwefelsäure abwesend sein müssen. Die Färbung ist sofort nach dem Auffüllen mit Bromwasserstoffsäure konstant und bleibt dies auch tagelang. Das Lambert-Beersche Gesetz ist sehr streng im Bereich von 8 μg Zinn/ml bis 1200 μg Zinn/ml unter den gewählten Reaktions- und Meßbedingungen erfüllt.

Literatur.

[1] Nielsch, W., u. G. Böltz: diese Z. **142**, 94. 102 (1954). (Best. des Eisens und Kupfers); Mikrochemie, im Druck (Best. des Antimons).

Dr. Walter Nielsch, Laucherthal/Hohenzollern.

Aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Zweigstelle Berlin-Dahlem.

Silicium- und Halogen-Schnellanalysenverfahren für fluorhaltige siliciumorganische Verbindungen.

Organische Kieselsäureverbindungen. XXVII. Mitteilung.

Von

L. Holzapfel und G. Gottschalk*.

(Eingegangen am 2. März 1954.)

Die Bestimmungsmethoden Si-organischer Verbindungen, insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fluor sind im allgemeinen sehr zeitraubend, so daß eine schnelle Kontrolle des Ablaufs einer Reaktion nur beschränkt möglich ist.

Genauigkeit und Zeitbedarf sind im wesentlichen eine Frage des Aufschlußverfahrens. So kann allein durch Hydrolyse z. B. in fluorsubstituierten Si-organischen Verbindungen das letzte am Si gebundene F-Atom nur sehr schwer hydrolysiert werden[1], wesentlich schwieriger als in den entsprechenden Verbindungen das letzte Chlor- oder Brom-Atom, so daß auch hier ein Aufschlußverfahren angewendet werden muß.

I. Natriumperoxydaufschluß.

Siliconharze, besonders resistente einfache Organosiliciumverbindungen, insbesondere fluorhaltige Substanzen, bei denen der Nitriersäureaufschluß[3] nicht zum Ziele führt, können außerordentlich schnell alkalisch in der Wurzschmitt-Bombe[4] aufgeschlossen werden.

a) Aufschluß.

Die gereinigte Bombe wird mit 150—180 mg Äthylenglykol (etwa 5 Tropfen) als Zündmittel und einer dünnen Schicht Na_2O_2 beschickt. Nachdem man z. B. 200 bis 300 mg Harz oder Silicium und Halogen enthaltende organische Substanz eingewogen und mit der Hauptmenge Na_2O_2 überschichtet hat, wird die Bombe verschlossen. Insgesamt werden 8 g Na_2O_2 verwendet. Das Reaktionsgemisch läßt sich im Bombenofen durch eine Sparflamme zünden. Die Zündung erfolgt bei 50—60° C nach etwa 20 sec und kann an einem leisen metallischen Klicken erkannt werden. Die im unteren Teil durch die Reaktionswärme rotglühende Bombe wird eine weitere Minute im Ofen belassen und sodann mit Wasser abgeschreckt.

Die geöffnete Bombe mit dem Reaktionsprodukt wird in ein 250 ml Jenaer Becherglas mit 100 ml Wasser gegeben und schnell mit einem Uhrglas bedeckt. Bei sich steigender Erwärmung wird der Bombeninhalt in etwa 10—20 min herausgelöst und die Bombe nach Abspülen entnommen.

Zur Vertreibung des zumeist noch in größerer Menge vorhandenen Wasserstoffperoxyds fügt man 1 Tropfen stark katalytisch wirkende gesättigte $CuSO_4$-Lösung hinzu und erhitzt kurz zum Sieden. Ein längeres Sieden der stark alkalischen Lösung ist zu vermeiden.

Für dieses Aufschlußverfahren werden maximal 30 min benötigt.

* Unter Mitwirkung von cand. chem. E. Borchers.

b) Weiterverarbeitung.

Nach Erkalten wird die Lösung mit etwa 40 ml 5 n Salpetersäure unter Rührung (Rührwerk) neutralisiert und schwach angesäuert (p_H-Papier: 5—7). Man fügt tropfenweise soviel konzentrierte Ammoniaklösung zu, bis die Lösung deutlich nach NH_3 riecht und setzt in einem Guß 5 ml einer klaren ammoniakalischen ZnO-Lösung hinzu*. Der Überschuß an ZnO gegenüber SiO_2 soll mehr als fünffach sein.

Die 150—200 ml Analysenlösung werden unter kräftiger Rührung solange erhitzt, bis der NH_3-Geruch verschwunden ist (etwa 1 Std). Man läßt erkalten und den Hauptteil des Niederschlages absitzen, dekantiert durch ein Blaubandfilter und wiederholt die Dekantation zweimal mit je 50 ml H_2O unter Erwärmen, Abkühlen und Absitzen lassen. Nachdem der Niederschlag, der in der Hauptsache ZnO + $ZnSiO_3$ enthält, auf das Filter gebracht ist, wird er mit kleinen Portionen Wasser vollends halogenfrei gewaschen.

Die gesammelten Filtrate, die alles Halogen enthalten, werden bis auf 75 ml eingedampft. Die Lösung muß klar bleiben, andernfalls ist die Trennung zu wiederholen.

II. Si-Bestimmung.

Das Filter mit Niederschlag wird getrocknet und, nachdem die Hauptmenge des Niederschlages in ein 150 ml-Becherglas abgeklopft wurde, verascht. Die Asche wird ebenfalls in das Becherglas gegeben.

Da in dem Rückstand neben ZnO und SiO_2 auch C, NiO, Fe_2O_3 und CuO vorhanden sein können, wird zur Abscheidung von reinem SiO_2 zunächst mit einer Mischung von Salpetersäure/Salzsäure abgeraucht und dann in der für die gravimetrische Si-Bestimmung als SiO_2 üblichen Weise verfahren. Reinheitsprobe durch Abrauchen mit $H_2F_2 + H_2SO_4$ ist angebracht.

c) Bemerkungen. Bei sehr kleinen SiO_2-Auswaagen muß eine Blindbestimmung mit allen zur Verwendung gelangenden Reagensmengen vorgenommen werden.

Dank dem schnellen Aufschluß in der Wurzschmitt-Bombe lassen sich unschwer 4 Bestimmungen je Tag und Person durchführen. (Nach Penfield dauert der Aufschluß 6—8 Std, so daß etwa 1 Analyse je Tag und Aufschlußapparatur durchgeführt werden kann.)

d) Analysenbeispiel. In einem Si-armen Fluorsiliconharz wurden z. B. bestimmt:

Einwaage	Auswaage SiO_2	%Si
0,3552 g	0,0136 g	1,79
0,3847 g	0,0154 g	1,87
	Mittelwert:	1,83 ± 0,04%

III. Halogen-Analyse.

Man hat für die Halogen-Analyse zwischen hydrolysierbarem und nichthydrolysierbarem Halogen zu unterscheiden.

* Nach F. Specht[2] wird diese Lösung wie folgt hergestellt: 25 g ZnO werden in 250 ml gesättigter $(NH_4)_2CO_3$-Lösung und 200 ml 25%igem Ammoniak gelöst und mit H_2O auf 500 ml aufgefüllt. Die Lösung enthält 50 mg ZnO je ml.

1. Bestimmung von hydrolysierbarem Halogen.

Die meisten einfachen Organosiliciumverbindungen mit am Si oder am β-ständigen C gebundenen Halogen lassen sich hinreichend schnell mit Wasser oder verdünntem Alkali ohne Aufschlußverfahren zu Halogenwasserstoffsäure und Polymeren (Silanole usw.) hydrolysieren, und durch Titration das Chlor z. B. bestimmen.

Für binäre Mischungen, wie sie häufig bei Destillaten auftreten, läßt sich die prozentuale Zusammensetzung nach folgender Formel berechnen:

$$P_A = \frac{V - V_B}{V_A - V_B} \cdot 10^2 \text{ und } P_B = 100 - P_A$$

P_A = Prozentgehalt an Stoff A; P_B = Prozentgehalt an Stoff B. — Laugeverbrauch: V = tatsächlich titrierte ml 0,1 n Lauge; V_A = theoretischer Verbrauch für 100% Stoff A; V_B = theoretischer Verbrauch für 100% Stoff B.

Analysenbeispiel.

In einer Fraktion, die neben CH_3SiCl_3 (V_A = 20,07 ml) noch $SiCl_4$ (V_B = 23,54 ml) enthielt, wurden je 100 mg Substanz 21,04 ml 0,1 n NaOH-Lösung verbraucht.

Man errechnet:

$$P_A = 72{,}06\%\ CH_3SiCl_3 \text{ und}$$
$$P_B = 27{,}94\%\ SiCl_4.$$

2. Vollständige Halogenbestimmung.

Die vollständige Halogenbestimmung besonders in festen Substanzen kann über den Natriumperoxydaufschluß vorgenommen werden. Man schließt in der WURZSCHMITT-Bombe auf, wie oben beschrieben.

a) Weiterverarbeitung zur Halogenbestimmung. Man trennt zunächst Kieselsäure von den Halogenen durch Abscheidung der ersten mit ammoniakalischer ZnO-Lösung.

In den vereinigten klaren Filtraten, die auf etwa 75 ml eingeengt werden, kann Cl^-, Br^- oder J^- nach Ansäuern (und gegebenenfalls Reduktion mit SO_2) gravimetrisch oder titrimetrisch nach den allgemeinen analytischen Methoden bestimmt werden.

F^- kann in der neutralen Lösung direkt gravimetrisch als CaF_2 oder titrimetrisch mit $ZrCl_4$- oder $Th(NO_3)_2$-Lösung erfaßt werden.

b) Fluorbestimmung ohne Si-Abtrennung. Für schnelle Fluor-Kontrolluntersuchungen hat sich eine direkte Titration der Aufschlußlösung mit $ZrCl_4$-Lösung nach einer von H. von ZEPPELIN und J. FUCHS[5] angegebenen Arbeitsmethodik gut bewährt.

Titration.

Das aus der Bombe herausgelöste Reaktionsgemisch wird in einen 300 ml-Jenaer Titrierbecher (ERLENMEYER-Weithalskolben) übergeführt und unter Schütteln mit 30 ml 5 n Salzsäure versetzt. Nach Zugabe von 5 Tropfen einer 0,5%igen Lösung von alizarinsulfonsaurem Natrium wird tropfenweise weiter unter Schütteln mit 5 n Salzsäure auf den Umschlag von Rot nach Gelb (p_H = 3,5—4) eingestellt. Feineinstellung erfolgt mit 0,1 n Natronlauge und 0,1 n Salzsäure.

Nachdem mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 200 ml gebracht wurde, titriert man in der Kälte unter tropfenweisem Zusatz einer 0,25 molaren $ZrCl_4$-Lösung aus einer Mikrobürette auf Rot. Nach jedem Zusatz muß die Lösung kräftig geschwenkt werden. Gegen Ende der Titration (Gelbrosa) werden zwischen jedem Umschwenken nur 0,01 bzw. 0,005 ml zugegeben. Man titriert auf die bräunlichrote Umschlagsfarbe, die nach 10–20 min Stehen in ein intensives Rot übergehen muß. Bleibt dieser Übergang aus, so müssen zusätzlich 0,005 ml zugegeben werden.

Die verbrauchte Menge an Zirkonlösung wird über eine unter annähernd gleichen Verhältnissen durchgeführte Eichbestimmung auf den Fluorgehalt umgerechnet.

Reagenzien und Eichbestimmungen.

Zur Herstellung der Titrationslösung werden 80,56 g $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ p.a. (Merck) in einem 1 l-Meßkolben unter Zusatz von 200 ml konzentrierter Salzsäure (D = 1,185) in Wasser gelöst. Die Lösung ist 0.25 molar. 0,1 ml dieser Lösung entspricht unter stöchiometrischen Verhältnissen (Bildung von ZrF_4) 1,9 mg Fluor oder 2 ml einer 0,05 molaren NaF-Lösung.

Als Eichlösung dient eine 0,05 n NaF-Lösung. Der Salzeinfluß wurde auf Grund der folgenden Eichtitrationen festgestellt:

(I) NaF-Lösungen allein
(II) NaF-Lösungen + 8 g Na_2O_2
(III) NaF-Lösungen + 11 g Na_2CO_3
(IV) NaF-Lösungen + 4 g Na_2O_2 + 5,5 g Na_2CO_3
(V) NaF-Lösungen + 12 g NaCl

Zur p_H-Einstellung werden mit Ausnahme von (V) etwa 40 ml 5 n Salzsäure verbraucht. Lösung (II) wurde zur Vertreibung von H_2O_2 vor der p_H-Einstellung 20 min zum Sieden erhitzt. Die ebenfalls Na_2O_2-enthaltende Lösung (IV) wurde dagegen nur mit 1 Tropfen gesättigter $CuSO_4$-Lösung versetzt und 5 min gelinde erwärmt. In Tab. 1 sind die Mittelwerte aus Parallelbestimmungen zusammengestellt:

Tabelle 1. *Verbrauch an 0,25 molarer $ZrCl_4$-Lösung in ml.*

ml 0,05 n NaF-Lös.	1	2	3	4	5	7,5	10	12,5
entspricht mg F^-	0,95	1,90	2,85	3,80	4,75	7,13	9,50	11,88
theoret. Verbr. ml	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,375	0,50	0,625
(I)	0,04	0,09	0,14	0,19	0,24	0,365	0,495	0,625
(II)	0,025	0,05	0,09	0,14	0,18	—	–	
(III)	0,03	0,075	0,115	0,165	0,21	—	—	—
(IV)	0,03	0,075	0,12	0,17	0,215	0,335	0,465	0,595
(V)	—	—	—	—	0,215	—	0,47	

Theoretisch sollte nach dem Behandeln der Aufschlußlösung mit Salzsäure lediglich NaCl vorliegen. Es zeigt sich aber, daß die Titrationswerte stark von der Salzzusammensetzung der alkalischen Aufschlußlösung

abhängen. Da Lösung (IV) den Aufschlußverhältnissen am nächsten kommt, wurden ihre Titrationswerte als Bezugswerte genommen.

Die Titrationswerte für die Lösung (II) zeigen in ihrem relativ großen Unterbefund, daß das Sieden der alkalischen Lösung zur Vertreibung von H_2O_2 unzureichend ist.

Die ausgezeichnete katalytische Wirksamkeit des Kupfer-Ions in alkalischer Lösung zur Zerstörung von H_2O_2 geht aus den Daten der Tab. 2 hervor, die die Titrationswerte der Lösung (IV) einmal mit $CuSO_4$-Zusatz und einmal mit Siedebehandlung gegenüberstellen.

Tabelle 2. *Verbrauch an 0,25* molarer *$ZrCl_4$-Lösung.*

ml 0,05 n NaF-Lösung	1	2	3	4	5
(IV) $CuSO_4$-Zusatz	0,03	0,075	0,12	0,17	0,215
(IV) Siedebehandlung	0,03	0,04	0,085	0,13	0,16

Bemerkungen.

Bisweilen enthält der Aufschluß viel Kohle und Ni aus dem Bombenmaterial, so daß der Endpunkt schlecht zu erkennen ist. In diesem Fall ist der Aufschluß mit einer eventuell kleineren Einwaage zu wiederholen.

Bei einem Titrationsvolumen von 200 ml liegt der Salzgehalt bei etwa 5—10%. Die im Aufschluß enthaltene Kieselsäure stört die Titration nicht.

Die katalytische Zersetzung von H_2O_2 mit Cu in alkalischer Lösung erfolgt über eine tiefbraune Kupferverbindung und ist nach Wiederaufhellung beendet.

Die kleinste erfaßbare Menge F^- liegt bei 0,2 mg. Die Genauigkeit der Ablesung an der Mikrobürette hat bei 0,005 ml ($\hat{=}$ 0,1 mg F^-) eine untere Grenze. Die Abweichungen zweier Parallelbestimmungen betragen maximal $\pm$ 0,005 ml (= 0,1 mg F^-).

Die Methode ist nur als Schnellmethode geeignet, da die methodische Fehlerbreite relativ groß ist (maximal $\pm$ 10%). In ihrem außerordentlich geringen Zeitbedarf — es lassen sich je Stunde mindestens 2 Aufschlüsse und Titrationen durchführen — liegt aber in vielen Fällen ein erheblicher Vorteil gegenüber anderen Methoden.

Literatur.

[1] Rochow, E. G.: Einführung in die Chemie der Silikone. S. 62. Verlag Chemie, Weinheim 1952. — [2] Specht, F.: Quantitative anorganische Analyse in der Technik. S. 92. Verlag Chemie, Weinheim 1953. — [3] Speier, J. L., B. F. Daubert u. R. R. McGregor: J. Amer. chem. Soc. **70**, 1118 (1948). — [4] Wurzschmitt, B., u. W. Zimmermann: Fortschr. chem. Forschg. 1., S. 485. Heidelberg/Göttingen/Berlin: Springer-Verlag 1951; vgl. diese Z. **134**, 372 (1951/52). — [5] von Zeppelin, H., u. J. Fuchs: Angew. Chem. **63**, 281 (1951); **64**, 223 (1952); vgl. diese Z. **135**, 439 (1952); **138**, 201 (1953).

Dr. L. Holzapfel, Berlin-Dahlem, Faradayweg 16.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen. Apparate und Reagenzien.

Papierchromatographie. Zur Übertragung von *papierchromatographisch vorgetrennten Substanzflecken zwecks weiterer Auffächerung* werden die trockenen, ausgeschnittenen Flecken nach K. SCHLÖGL und A. SIEGEL[1] einfach auf den Startpunkt des neuen Papiers aufgelegt, mit Glasplatten — entsprechend der Abb. 1 — bei möglichst niedrigem Gegendruck in ihrer Lage festgehalten und dann wird in üblicher Weise chromatographiert. Substanzen mit R_f-Werten über 0,15 wandern ohne jede Störung. Die Wahl des Entwicklers sowie des Papiers ist hierbei von untergeordneter Bedeutung. Als Beispiele sind beschrieben: Die Auffächerung von verschiedenen nicht deutlich getrennten Flecken aus der Chromatographie eines Gemischs von 12 *Aminosäuren* mit Butanol-Eisessig-Wasser auf Sch. & Sch. 2043b. Die Auffächerung von isomeren *Chlorphenolen* als Azofarbstoffe und schließlich auch die Chromatographie von *Aryloxyessigsäuren*, bei der schnell wandernde Flecken von schlecht trennbaren Substanzen nach diesem Verfahren auf ein neues Papier übertragen und dann dadurch getrennt werden, daß die Wanderstrecke auf diese Weise verlängert wird, ohne daß Durchlaufchromatogramme angefertigt werden müssen. Durch Übertragen durchschnittener langgezogener Flecken und durch fortgesetzte Chromatographie läßt sich auch entscheiden, ob solche Flecken einer einheitlichen Substanz entstammen oder auf ein Gemisch zurückzuführen sind. K. CRUSE.

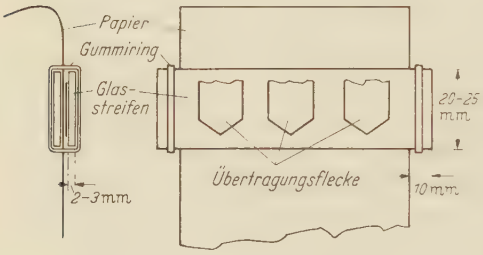

Abb. 1. Anordnung zur Übertragung von Substanzflecken nach SCHLÖGL und SIEGEL.

M. T. BECK[2] *stellt fest, daß die Papierchromatographie eine molekül- und nicht ionenspezifische Methode ist.* Deshalb beeinflussen bei anorganischen Verbindungen die Anionen die Trennung der Kationen und umgekehrt. Bei den Kationen kann man dem oft abhelfen, indem in organischen Lösungsmitteln lösliche Komplexe verwendet werden. Sollen Anionen getrennt werden, muß vorher ein Kationenaustausch durchgeführt werden. Versuche mit Rhodaniden der Fe^{3+}-, Co^{2+}-, V^{3+}- und Cu^{2+}-Ionen beweisen, daß die Steighöhe von den ursprünglichen Anionen unabhängig ist. In Pyridin als Lösungsmittel nimmt die Steighöhe des Kobalts ab, da Co-Pyridylmoleküle gebildet werden, wohingegen Co-Rhodanid in Äther — laut spektroskopischen Untersuchungen — Riesenmoleküle bildet. Dies ist ein guter Beweis, daß die Steighöhe auch von der Größe der Moleküle abhängt. Dasselbe ist der Fall bei V^{3+}. Der Einfluß der Dimension der Moleküle geht auch aus den R_f-Werten der Jodlösungen in Äther und CS_2 hervor. Auch die Solvatation ist

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **292**, 263—268 (1953). Univ. Wien.
[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 187—189 (1953). Univ. Szeged (Ungarn).

ausschlaggebend, was aus den von F. H. Burstall u. Mitarb.[1] bestimmten R_f-Werten der Halogenide ersichtlich ist. Diese kann man damit erklären, daß die Solvatation der Halogen-Ionen mit der Zunahme der Ionenradien abnimmt. J. Plank.

Zur Identifizierung von Bestandteilen ätherischer Öle haben J. M. Miller und J. G. Kirchner[2] weitere Mikromethoden ausgearbeitet, nachdem sie in früheren Arbeiten[3] über die Verwendung von „chromatostrips" berichtet hatten, d. h. Glasstreifen, die mit einem fluorescierenden Adsorbens bestrichen sind und die wie Papierchromatogramme entwickelt werden. Verf. geben eine Reihe von Reaktionen bekannt, die im Mikromaßstab entweder im Reagensglas oder direkt auf der Adsorptionsmasse durchgeführt werden, worauf dann die Reaktionsprodukte chromatographisch identifiziert werden. *Oxydation*: Die auf dem Streifen adsorbierte Substanz wird mit einem Tropfen einer gesättigten Lösung von Chromsäure in Eisessig bedeckt und dann mit einem geeigneten Lösungsmittel entwickelt, z. B. 15% Äthylacetat in Hexan oder 10% Äthylacetat in Chloroform. *Reduktion*: 1 Tropfen Substanz wird mit 1 Tropfen einer Lösung von 5 g Aluminiumisopropylat in 50 ml Benzol erhitzt, bis das Destillat sich an den oberen Wänden des Reagensglases kondensiert. Man zentrifugiert das Destillat wieder auf den Boden des Reagensglases und chromatographiert. *Dehydration*: Eine Spur der Substanz wird auf dem Adsorptionsstreifen mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 bedeckt und dann chromatographiert. *Hydrolyse*: 1 Tropfen der Substanz wird mit 1 Tropfen einer Lösung von 6 g KOH in 100 ml Äthylenglykol im Reagensglas bis zur Abscheidung von Kondenstropfen erhitzt. Das Kondensat oder das Zentrifugat wird chromatographiert. Darstellung der 3,5-Dinitrobenzoate: 1 Tropfen des Substanz, 5 Tropfen Pyridin und wenige Kristalle 3,5-Dinitrobenzoylchlorid werden gemischt und erhitzt. Die Mischung wird dann chromatographiert. In ähnlicher Weise werden die Phenylcarbaminate, Phenylhydrazone und Semicarbazone dargestellt.

Über die papierchromatographische Analyse von Sulfonamidgemischen berichtet P. L. de Reeder[4] in Fortsetzung früherer Arbeiten[5]. Verf. verwendet als Lösungsmittel: 1. n-Butanol-konz. Ammoniak-Wasser (4:1:10), 2. verd. Salzsäure (1:10)-n-Butanol (5:50), 3. Pyridin-wasserges. n-Butanol (5:40); als Sprühreagens eine Lösung von 0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 5 ml 2 n Salzsäure, die mit Wasser auf 250 ml ergänzt wird. Zur Identifizierung von Sulfonamiden in Mischungen werden diese zunächst in einen wasserlöslichen und einen wasserunlöslichen Teil getrennt, worauf jede Gruppe für sich papierchromatographisch untersucht wird.

Zur papierchromatographischen Identifizierung von Flavonoiden haben Helen W. Casteel und S. H. Wender[6] die R_f-Werte und Farbreaktionen von 21 natürlichen Flavonolglucosiden und -aglykonen ermittelt. Dabei bedienten sich die Verf. der Methoden von E. C. Bate-Smith und R. G. Westall[7] und von T. B. Gage, C. D. Douglass und S. H. Wender[8]. H. Sperlich.

---

[1] J. chem. Soc. (London) **1950**, 516; vgl. diese Z. **137**, 36 (1952/53).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1107—1109 (1953). U.S. Dept. Agricult., Pasadena, Calif. (USA).

[3] Kirchner, J. G., u. J. M. Miller: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **44**, 318 (1952); J. G. Kirchner, J. M. Miller u. G. J. Keller: Analyt. Chemistry **23**, 420 (1951); J. M. Miller u. J. G. Kirchner: Analyt. Chemistry **24**, 1480 (1952); vgl. diese Z. **136**, 370 (1952).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 325—336 (1953). Zwijndrecht (Holland).

[5] Vgl. diese Z. **140**, 229 (1953).

[6] Analyt. Chemistry **25**, 508-509 (1953). Univ. of Oklahoma, Norman, Okla. (USA).

[7] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **4**, 427 (1950).

[8] Analyt. Chemistry **23**, 1582 (1951); vgl. diese Z. **136**, 435 (1952).

T. Nakabashi[1] hat zur *Mikroanalyse von Flavonfarbstoffen* die durch Papierchromatographie getrennten Flecken ausgeschnitten und sie in der in Abb. 1 wiedergegebenen Weise aus dem Papier P extrahiert. Zwecks Regulierung der Extraktionsgeschwindigkeit wird dabei der Hilfsstreifen B mit in den Heber eingebaut, der im übrigen mit Watte gefüllt ist. Versuche mit Standardlösungen (6 μg je ml) von Rutin, Quercitrin, Isoquercitrin und Myricitrin ergaben, daß die Analyse nach Chromatographie mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) und Colorimetrie des Extrakts mittels eines Duboscq-Colorimeters mit Verlust von nur 4—5% bei 40 μg Substanz und 2—4% bei 120 μg Substanz gelingt. Bei Quercitrinanalysen ist der Fehler in der Regel etwas höher.

K. Cruse.

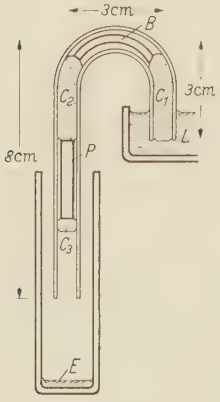

Abb. 1. Vorrichtung zur Extraktion von Chromatogrammflecken nach Nakabashi. C_1, C_2, C_3 Watte, *B* Papierbrücke, *L* Extraktionsmittel, *E* Extrakt, *P* Papier mit zu extrahierendem Flecken.

Über Probleme bei der Papierchromatographie von Alkaloiden berichtet J. B. Schute[2]. Alkaloide liefern oft anormale Chromatogramme, wobei die Flecken in die Länge gezogen sind. Dieses Verhalten wird durch das Ionisationsgleichgewicht erklärt. Wie theoretisch zu erwarten, wird bei Alkaloidsalzen durch Zufügen von Säure die Hydrolyse zurückgedrängt, worauf dann auch normale Chromatogramme erhalten werden, wie von anderen Autoren an mehreren Beispielen gezeigt worden war. Ein anormales Chromatogramm kann aber auch irreversible Adsorption zur Ursache haben, wie an anderen Beispielen demonstriert wird. In theoretischen Überlegungen werden die Verhältnisse eingehend diskutiert.

L. Acker.

Zur papierchromatographischen Trennung von Tabakalkaloiden (*Nicotin, Nornicotin, Anabasin*) verwendet D. Kraft[3] gepuffertes Filtrierpapier. Verf. arbeitet nach der Rundfiltermethode von L. Rutter[4] unter Verwendung von Petri-Schalen von 10 cm Durchmesser. Die Filter werden in die Pufferlösung getaucht und getrocknet. Nach dem Auftragen der Untersuchungslösung hängt man die Filter 3 Std in einem Glasgefäß auf, dessen Atmosphäre mit Wasser- und n-Butanoldampf gesättigt ist. Dann entwickelt man auf übliche Weise bei 25° C mit wassergesättigtem n-Butanol oder besser mit n-Butanol, das mit der jeweils verwendeten Pufferlösung gesättigt ist. Die Sichtbarmachung der Zonen erfolgt durch Besprühen mit verdünntem Dragendorffschem Reagens (1:10 mit Äthanol). Die besten Trennungen werden erzielt mit Phosphatpuffer vom p_H 7,1—8,1, mit Citratpuffer vom p_H 6,5 und mit Glykokollpuffer vom p_H 8,7—9,2.

Über die papierchromatographische Identifizierung von Tabakalkaloiden und deren Umwandlungsprodukten berichten T. C. Tso und R. N. Jeffrey[5]. Verf. arbeiteten

[1] J. agric. chem. Soc. Japan **27**, 272—273 (nach engl. Zus. fass.) (1953) [Japanisch]. Univ. Kyushu (Japan).

[2] Chem. Weekbl. **49**, 301—305 (1953) [Holländisch].

[3] Pharmazie **8**, 251—256 (1953). Inst. f. Kulturpflanzenforsch., Dtsch. Akad. Wiss. Gatersleben.

[4] Nature (London) **161**, 435 (1948).

[5] Arch. Biochem. Biophysics **43**, 269—285 (1953). U.S. Deptm. Agricult., Beltsville, Maryland (USA).

30 g Marylandtabak nach dem Verfahren von W. G. Frankenburg u. Mitarb.[1] auf (Schema vgl. Originalarbeit) und untersuchten die einzelnen Fraktionen papierchromatographisch.

Die besten Trennungen wurden mit einem Lösungsmittel aus gleichen Teilen tert.-Amylalkohol und 0,2 m Acetatpuffer vom p_H 5,6 bei einer Steigzeit von 18 oder 42—46 Std erzielt. Zur Sichtbarmachung der Flecke dienten folgende Reagenzien: 1. KJ-Pt-Lösung oder Kaliumjodoplatinatreagens. 2. Das Papier wird mit einer 1%igen äthanolischen Lösung von β-Naphthylamin (oder von p-Aminobenzoesäure) besprüht und dann 20—30 min mit Bromcyandämpfen behandelt. Für die quantitative Bestimmung werden die Extrakte streifenförmig auf die Startlinie gegeben. Nach dem Entwickeln werden die Zonen, deren Lage auf übliche Weise mittels Kontrollstreifen markiert wird, ausgeschnitten und mit je 5—10 ml schwach saurem Wasser eluiert. Je eine Hälfte der Lösung wird auf 0,25 n mit Salzsäure und auf 0,002 n mit Natronlauge eingestellt und im Beckman-Spektrophotometer Modell DU gemessen. — Nach diesem Verfahren fanden Verf. im Tabak 24 Pyridinderivate, von denen 8 durch Vergleichssubstanzen und durch die UV-Absorptionsspektren identifiziert werden konnten.

Für Reihenversuche empfehlen Verf. folgende Verfahren, die einen raschen Nachweis der Hauptalkaloide ermöglichen: 1. *Petroläthermethode* (nur für getrockneten Tabak): 10 g Tabak werden über Nacht mit 8 ml 7,5%iger Natronlauge und 100 ml Petroläther geschüttelt. Der Extrakt wird chromatographiert; er gibt nach der obigen Methode 8 Flecken, einschließlich Nicotin, Nornicotin und Anabasin. 2. *Acetonmethode* (für grüne und getrocknete Tabake): Der Tabak wird in einem Elektromischer (Waring blendor) 5 min mit 80%igem Aceton extrahiert. Der Extrakt gibt 11 Flecken, einschließlich Nicotin, Nornicotin und Anabasin.

Über die papierchromatographische Trennung und Bestimmung von Coffein und Trigonellin in Kaffee berichten L. Kogan, F. J. di Carlo und W. E. Maynard[2]. *Arbeitsweise.* Eine genau gewogene Menge von gemahlenem grünem oder geröstetem Kaffee oder Kaffee-Extrakt, entsprechend 5—10 g Kaffeetrockensubstanz, wird in einem 1 l-Kolben mit 200 ml Wasser und 50 ml 0,05 n Schwefelsäure 20 min in leichtem Sieden gehalten, dann mit 20 g Magnesiumoxyd (schwer, U.S. P.) versetzt und weitere 20 min gekocht. Nach dem Abkühlen ergänzt man mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht und filtriert. Je 0,02 ml Filtrat werden nebeneinander auf 2 Startpunkte eines Papierstreifens (Whatman Nr. 1, 6 × 14 inch) gesetzt. Nach dem Antrocknen gibt man noch zweimal je 0,02 ml auf dieselben Punkte, wobei man jedesmal antrocknen läßt. Dann entwickelt man 18—24 Std mit 65%igem Isopropanol, der 2 n an Salzsäure ist. Nach dem Trocknen des Papiers markiert man die Flecke von Coffein (R_f 0,78) und Trigonellin (R_f 0,59) im UV-Licht, schneidet sie aus und gibt jedes Paar in ein Reagensglas, versetzt mit je 5 ml 0,1 n Salzsäure und läßt 4 Std stehen. Für den Leerwert wird ein Papierstück zwischen den Flecken auf die gleiche Weise behandelt. Dann mißt man die Absorption der Lösungen im Beckman-Spektrophotometer Modell DU bei 272 mμ (Coffein) und 265 mμ (Trigonellin). $E\,^{1\%}_{1\,cm}$ von Coffein = 509, $E\,^{1\%}_{1\,cm}$ von Trigonellin = 297. H. Sperlich.

Mit dem papierchromatographischen Nachweis und der Trennung von Strychnin, einigen seiner Derivate und Brucin befaßt sich eine Arbeit von H. Griffon und C. Romano[3]. Für die Trennung Strychnin-Brucin bedienen sich die Verf. einer

[1] Frankenburg, W. G.: Science **107**, 427 (1948); W. G. Frankenburg, A. M. Gottscho, E. Mayard u. T. C. Tso: J. Amer. chem. Soc. **74**, 4309 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1118—1120 (1953). Fleischmann Lab. Stand. Brands, Inc., New York.

[3] Ann. pharmac. franç. **10**, 497—514 (1952). Lab. Toxicol., Préfect. Pol. Paris.

modifizierten eindimensionalen, für die weitergehende Trennung von Derivaten des Strychnins voneinander und von Brucin der zweidimensionalen Technik, in beiden Fällen mit „aufsteigender" Entwicklung. Die Alkaloide werden in Form ihrer Salze, vorzugsweise des Hydrochlorids, und so neutral wie möglich angewendet. — *Arbeitsweise.* a) Bei *eindimensionaler* Technik (verwendet: Papier „Arches" Nr. 302) ist als Lösungsmittel z. B. eine Mischung aus Aceton (150 ml), Diäthylamin (10 ml) und dest. Wasser (40 ml) verwendbar. Zur Sichtbarmachung der Tüpfel wird DRAGENDORFFS Reagens, und zwar mit Salzsäure auf 5% verdünnt, empfohlen. Mit diesem nehmen die Alkaloidzonen eine ziegelrote, bei ganz kleinen Mengen eine orange getönte Färbung an, die noch 15—20 μg Alkaloid je Tüpfel zu erkennen gestattet. Da diese Technik wohl einen Nachweis, nicht aber die Trennung von Strychnin und Brucin ermöglicht, entwickeln die Verf. für letzteren Zweck als Schnellverfahren die Variante der sogenannten „chromatographischen Hinderung" (inhibition chromatographique). Ihr Prinzip besteht darin, dem Entwickler ein Reagens hinzuzufügen, das eine oder auch mehrere der zu trennenden Komponenten unlöslich macht, so daß ihre Wanderung überhaupt unterbleibt[1]. Im vorliegenden Fall wurde als Inhibitorreagens Kaliumcyanoferrat(II) gewählt, das Strychnin und Oxystrychnin[2] zurückhält, während Brucin in seiner Wanderungsfähigkeit nicht beeinflußt wird. Einen hierfür günstigen Entwickler erhält man durch Mischen einer Lösung von 30 ml konz. Salzsäure in 200 ml n-Butanol mit einem Gemisch von 50 ml 10%iger Kaliumcyanoferrat(II)-lösung, 5 ml Glycerin und 5 ml Essigsäureäthylester. Die kräftig blau gefärbte Mischung der Teillösungen läßt man in einem Scheidetrichter absitzen und trennt dann die untere (wäßrige) Schicht ab. Die verbleibende organische Phase wird durch ein trockenes Filter gegeben; sie muß klar blau sein und ist in dieser Form gebrauchsfertig. Eine deutliche Trennung von Strychnin-Brucingemischen wird bereits in 1,5 Std erzielt. — b) Zur *zweidimensionalen* Technik entwickelt man zweckmäßig mit Aceton als erstem und — nach der üblichen Trocknung — in um 90° gedrehter Richtung mit Butanol als zweitem Lösungsmittel unter Sichtbarmachung der Tüpfel wie bei a. — Die Verfasser glauben mit diesem einfachen und sicheren, materialsparenden und vor allem einen Beleg bietenden Verfahren speziell dem Gerichtschemiker ein nützliches Hilfsmittel an die Hand gegeben zu haben. Zum mindesten dürfte es, neben den klassischen Giftbestimmungsmethoden angewendet, die Möglichkeit einer schnellen Vororientierung bieten. R. KLOCKMANN.

Die papierchromatographische Trennung der Digitalisglucoside gelingt nach G. VASTAGH und JOLAN TUZSON[3] mit dem Lösungsmittel Äthylacetat-Chloroform-Wasser (10:8:5 oder 10:10:5). Das verwendete Chloroform wird vorher dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert, wobei Vor- und Nachlauf verworfen werden. Je 5 μl der 0,3%igen alkoholischen Glucosidlösung werden auf die Startpunkte gegeben. Vor der Zugabe des Lösungsmittels bleibt das Papier 16 Std in der Chromatographierkammer.

Die Sichtbarmachung der Flecke erfolgt nach A. B. SVENDSEN und K. B. JENSEN[4] durch Besprühen mit einer 25%igen Trichloressigsäurelösung in Chloroform (nur wenige Tage haltbar), wonach das Papier einige Minuten an der Luft und dann 3 min bei 90—100° C getrocknet wird. Die Glucoside erscheinen im UV-Licht als

[1] Von C. ROMANO auch bereits für Metalltrennungen angewendet: Arch. ital. Sci. farmacol. (Mailand) **2**, 251 (1949).

[2] nicht dagegen methylierte Strychnine!

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 88—90 (1953). Staatl. Hyg.-Inst., Budapest (Ungarn).

[4] Pharmac. Acta Helvetiae **25**, 241 (1950).

fluorescierende Flecke. Die störende lila Eigenfluorescenz mancher Filtrierpapiere läßt sich beseitigen, indem man das Papier mit 5%iger wäßriger Phenollösung besprüht, einige Minuten an der Luft, 5–6 min bei 80° C trocknet und erst dann das Reagens aufsprüht.

R_f-Werte und Fluorescenzreaktionen der Digitalisglucoside (Papier: Macherey & Nagel 214).

Glucosid	R_f-Wert	Fluorescenzreaktion
Digilanid A	0,085	rostbraun
Digilanid B	—*	türkisblau
Digilanid C	—*	türkisblau
Gitoxin	0,599	türkisblau
Digitoxin	0,972	lilabraun bis ziegelrot

* Die Digilanide B und C konnten nicht scharf voneinander und von Digilanid A getrennt werden.

Für die Trennung der genuinen Lanata-Glucoside empfehlen Verf. das Lösungsmittel Dioxan-Chloroform-Wasser (10:5:3).

Über die papierchromatographische Charakterisierung von Stoffen der Digitalis-Gruppe berichten E. Habermann, W. Müller und A. Schreglmann[1]. Zur Trennung von Substanzen der Purpurea- und Lanata-Gruppe eignet sich mit n-Butanol, n- oder iso-Amylalkohol gesättigtes Wasser, für die Stoffe der Strophanthusgruppe und für die Digitalis-Saponine dagegen wassergesättigter Butyl- oder Amylalkohol. Zur Lokalisierung der Flecke werden die getrockneten Chromatogramme durch eine gesättigte Lösung von Antimon(III)-chlorid in Chloroform gezogen und anschließend im Trockenschrank auf 90° C gehalten. Dabei treten intensive Fluorescenzen von rasch wechselnder Färbung auf. Eine annähernd quantitative Auswertung der Chromatogramme ist durch Elution der Flecken und Farb- oder Fluorescenzmessung der Lösungen möglich.

R. Kehl und W. Stich[2] berichten über den papierchromatographischen Nachweis und die *Bestimmung von Porphyrinen* in biologischem Material, wobei sie das bereits früher beschriebene Verfahren[3] benutzen. Mit Hilfe dieser Methode gelingt auch der Nachweis der Gallenfarbstoffe *Urobilin* und *Sterkobilin*. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt mittels eines von P. Decker[4] angegebenen modifizierten Verfahrens. H. Sperlich.

Zur Identifizierung von Phosphatestern auf Papierchromatogrammen entwickelten H. E. Wade und D. M. Morgan[5] eine Technik, welche die Fixierung von Ferri-Ionen durch Ester ausnutzt und damit die mit der Methode nach C. S. Hanes und F. A. Isherwood[6] verknüpften Nachteile einer langwährenden Digerierung zwecks Verseifen der Ester vermeidet. Chromatogramme mit geringem Puffergehalt werden zuerst mit 0,1%iger $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$-Lösung in 80%igem Alkohol besprüht,

[1] Arzneimittel-Forsch. **3**, 30–33 (1953). Pharmakol. Inst., Univ. Würzburg.

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 151–154 (1952). Univ. München.

[3] Kehl, R., u. W. Stich: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **289**, 6 (1951); vgl. diese Z. **137**, 445 (1952).

[4] Naturwissenschaften **12**, 287 (1951).

[5] Nature (London) **171**, 529–530 (1953). Microbiol. Res. Deptm., Ministry of Supply, Porton, Wilts (England).

[6] Nature (London) **164**, 1107 (1949).

an der Luft getrocknet und dann mit 1%iger Sulfosalicylsäure in 80%igem Alkohol besprüht. Beim Trocknen erscheinen die Phosphate als weiße Flecken auf malvenfarbenem Untergrund, wobei Orthophosphate von einem dunkler malvenfarbigen Kranz umgeben sind. Die Farbbildung ist p_H-empfindlich und erfolgt am besten zwischen p_H 1,5 und 2,5, d. h. beim Umschlag von Thymolblau in rot.

Für stark gepufferte Chromatogramme muß die Sulfosalicylsäurekonzentration auf bis zu 10% erhöht werden, bei stark saurer Pufferung wird zweckmäßig das Natriumsalz verwendet. Von derartigen Chromatogrammen sind bequem Photo-Kontaktkopien zugänglich, die zuweilen eine noch exaktere Identifizierung ermöglichen. 1—2 μg Phosphor je Quadratzentimeter ist noch feststellbar. Zersetzung der Ester tritt nicht ein, wenn, wie z. B. bei Adenosintriphosphat, noch am Tag des Besprühens wieder eluiert wird. K. Cruse.

Zur fraktionierten Papierchromatographie der Lipide wird von L. Douste-Blazy, J. Polonovski und P. Valdiguié[1] ein neues Verfahren vorgeschlagen. Sie verwenden Mischungen von Methanol mit 1—20% Wasser in Mischungen mit Petroläther (oder Heptan) und Chloroform in verschiedenen Mengenverhältnissen oder Essigsäure (mit 1—20% Wasser) -Petroläther-Chloroform oder Pyridin mit Methanol, Wasser, Heptan, Petroläther und Chloroform. Durch Änderung des Mischungsverhältnisses kann die Löslichkeit der Lipoide willkürlich geändert werden. Das neue an der Methode ist, daß auf demselben Papierstreifen gleichzeitig auf- und absteigend mit verschiedenen Lösungsmitteln chromatographiert wird. Im Augenblick, wenn die beiden Lösungsmittel sich treffen, bleiben sie stehen. Die Lipoide werden entweder mit Sudanrot oder Sudanschwarz gefärbt. Lecithine und Sphingomyeline, die Cholin enthalten, werden durch Phosphormolybdänsäure und anschließender Reduktion mit $SnCl_2$ sichtbar gemacht. Ninhydrin in Butanol färbt die Kephaline und Aminosäuren. Durch Silicowolframsäure oder Phosphorwolframsäure in Äthanol wird das Cholesterin purpurn gefärbt. Zur Untersuchung von Serum wird dieses mit Alkohol-Äther extrahiert. Man erhält bei R_f 0,6—0,8 einen Fleck bis drei blaue Flecken mit Molybdänsäure und bei R_f 0,3—0,6 zwei Farbflecken mit Ninhydrin und bei R_f 0,1 einen Farbfleck mit Sudan, bei Lecithin einen R_f-Wert von 0,8. In gleicher Weise kann Ovolecithin und Kephalin aus Hammelgehirn untersucht werden. K. Hinsberg.

Zur papierchromatographischen Trennung von Steroiden verwenden D. Kritchevsky und Martha R. Kirk[2] Filtrierpapier, das mit „Quilon" (Stearatochromichlorid) imprägniert ist[3]. Das Papier wird mit einer Lösung, die 2% Quilon und 2% Neutralisator[4] enthält, besprüht oder kurz in diese eingetaucht und dann 5—10 min bei 100—110° C getrocknet. Als Lösungsmittel eignen sich Methanol-Wassergemische mit höchstens 20% Wasser. Die Sichtbarmachung der Flecken erfolgt nach den früher beschriebenen Methoden[5], z. B. mit Joddämpfen (Androgene und Progesteron), mit Silicowolframsäure (Cholesterin, Epicholesterin, Cholestanol, Stigmasterin und Cholestenol), mit Antimonpentachlorid (Sitosterin, Ergosterin und 7-Dehydrocholesterin) und mit Triphenyltetrazoliumchlorid (Corticosteroide).

H. Sperlich.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **235**, 1643—1645 (1952).

[2] J. Amer. chem. Soc. **74**, 4484—4486 (1952). Univ. of California, Berkeley, Calif. (USA).

[3] Vgl. Kritchevsky, D., u. M. Calvin: J. Amer. chem. Soc. **72**, 430 (1950).

[4] Du Pont Product Information Bulletin „Quilon", Jan. 1950.

[5] Kritchevsky, D., u. M. R. Kirk: Arch. Biochem. Biophysics **35**, 346 (1952).

Werden *Ketosteroidgemische*, die sich aus den Drüsen der Nebennieren extrahieren lassen, in der Form ihrer *2,4-Dinitrophenylhydrazone* auf Sch. & Sch. 2045b-Papier oder Whatman Nr. 1 mit einem Gemisch aus Benzol-Petroläther-Äther (feucht) im Verhältnis 25:25:10 bei 22° C chromatographiert, so beobachtet man nach G. Zwingelstein, H. Pachéco und J. Jouanneteau[1] sieben deutlich getrennte Flecken mit den R_f-Werten 0, 0,06, 0,16, 0,27, 0,72, 0,85 und 0,92. Die Substanz mit R_f = 0,72 ist, wie Vergleichsversuche beweisen, Oxycorticosteron. Durch Chromatographie an *drei Aluminiumoxydsäulen* nach M. Lederer[2] und bei Elution mit einem Gemisch aus Benzol-Petroläther-Äther wie 10:80:5 erhält man sogar 9 Zonen, deren drittschnellste Desoxycorticosteron ist. Über die Identifizierung der übrigen Zonen soll noch berichtet werden.

K. Cruse.

Fußend auf frühere Arbeiten[3] beschreiben H. Schmidt, Hj. Staudinger und V. Bauer[4] eine weitere Vereinfachung der *papierchromatographischen Corticosteroidbestimmung*. Durch Verwendung von Heptanol Wasser wird eine bedeutend bessere Trennung der Steroide erreicht. Die Chromatographie dauert nur 7—10 Std. Als besonders geeignet erwies sich das Filtrierpapier Schleicher & Schüll 2043b. Die Entwicklung der Hormonflecken erfolgt mit Triphenyltetrazoliumchlorid. Für die Corticoide werden folgende R_f-Werte gefunden:

Substanz	R_f-Wert
Desoxycorticosteron . . .	0,10
11-Desoxy-17-corticosteron	0,17
Corticosteron	0,31
11-Dehydro-17-oxycorticosteron	0,47
17-Oxycorticosteron . . .	0,48

Zur Imprägnierung werden die 40—50 cm langen und 2,5 cm breiten Papierstreifen 2043b 4—5mal durch dest. Wasser gezogen und bei Zimmertemperatur 8—10 Std getrocknet. Dann imprägniert man mit einer 10—20%igen Lösung von Heptanol in Aceton und trocknet wieder in 6—7 Std. Die Chromatographie erfolgt aufsteigend mit Wasser, gesättigt mit Heptanol, die Auftragung der Hormone in der üblichen Weise. Nach 7—10 Std werden die Chromatogramme herausgenommen. Die benetzte Strecke beträgt 30—35 cm. Die gut getrockneten Streifen werden der UV-Photographie unterworfen; die so festgelegten Flecke werden ausgeschnitten und mit je 3 ml Methylglykol eluiert. Zu dieser Lösung gibt man 0,05 ml Triphenyltetrazoliumchloridlösung, läßt 15—20 min im Dunkeln stehen und mißt die Extinktion bei 546 mμ.

K. Hinsberg.

Wie E. H. Sakal und E. J. Merrill[5] berichten, gelingt *die papierchromatographische Trennung von Corticosteroiden* besonders gut mit dem einphasigen Lösungsmittelsystem Xylol-absolutes Methanol (225:75). Das schnell laufende Lösungsmittel trennt die unten angegebenen Steroide in 2—3 Std (etwa 25 cm Steighöhe) und be-

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **236**, 1561—1563 (1953).

[2] Lederer, M.: Les caroténoïdes des plantes et des animaux (Actualités Scientifiques. Paris: Hermann 1934).

[3] Hofmann, H., u. Hj. Staudinger: Biochem. Z. **322**, 230 (1951); vgl. diese Z. **137**, 123 (1952/53).

[4] Biochem. Z. **324**, 128—133 (1953). Städt. Krankenanstalten, Mannheim.

[5] Science (Lancaster, Pa.) **117**, 451—452 (1953). Warner-Chilcott Res. Lab., New York.

günstigt die Ausbildung kleiner Flecken. Das Filtrierpapier braucht vor dem Entwickeln nicht mit Lösungsmitteln imprägniert oder mit Lösungsmitteldämpfen gesättigt zu werden.

R_f-Werte von Corticosteroiden.

Substanz	R_f-Wert
11-Desoxycorticosteron	0,921
11-Desoxy-17 α-oxy-corticosteron	0,698
Corticosteron	0,653
11-Dehydro-17 α-oxy-corticosteron	0,501
17 α-Oxycorticosteron	0,362

H. Sperlich.

Die papierchromatographische Isolierung und Bestimmung der drei Oestrogene bringt nach F. L. Mitchell[1] entscheidende Vorteile gegenüber anderen Verfahren. Der Rohstoffverbrauch ist bedeutend geringer, der Zeitaufwand verhältnismäßig klein und die Isolierung klarer, während nach früheren Methoden isolierte Oestrogene sich eher für biologische als für chemische Prüfungen eigneten. Die Extraktion aus der zerkleinerten frischen Placenta erfolgt mit Methanol, nötigenfalls nach Hydrolyse mit 1,5 n Salzsäure. Nach Ausschütteln mit Äther und Verdampfen dieses Lösungsmittels im Vakuum wird die Trennung Oestriol-Oestron und Oestradiol durch Extraktion mit Benzol-Wasser durchgeführt. (Nähere Einzelheiten im Original.) — Die Chromatographierung geschieht mit äthanolischer Lösung auf Whatman-Papier 541 in 16stündiger Laufzeit bei 32 ± 0,5° C, wobei für Oestron und Oestradiol Methanol die stationäre, Petroläther (Kp 100—120° C) die bewegliche, für Oestriol Benzol die stationäre, eine Mischung Methanol-Wasser (1:1) die bewegliche Phase sind. — Sprühmittel ist das Reagens nach O. Folin und V. Ciocalteu[2], wobei die Oestrogene als blaue Flecken sichtbar werden. (Grenze der Erfassung 0,5 μg/cm².) — Als R_f-Werte wurden in den angegebenen Systemen festgestellt: Oestron 0,2; Oestradiol 0,07; Oestriol 0,13. — Aus 100 g mit 1,5 n Salzsäure unter Rückfluß hydrolysiertem Placentagewebe konnten 3 μg Oestron, 1 μg Oestradiol und 10 μg Oestriol isoliert werden; bei Zusatzversuchen ohne Hydrolyse wurden in der angegebenen Reihenfolge 80, 40 und 60% der Oestrogene gefunden. Die Minderwerte erklären sich durch den störenden Einfluß von Verunreinigungen aus dem Gewebe. — Die Übereinstimmung der jetzigen mit der Methode von M. X. Hoffmann, S. A. Thayer und E. A. Doisy[3] ist gut. Die letzte Methode erfordert aber mehr als 400 kg Probematerial, während man bei dem beschriebenen Verfahren mit 200 g (wenn notwendig sogar mit 50 g) auskommt. H. Kurtenacker.

Ionenaustausch. *Eine vereinfachte Capillarbürette mit Herstellung des Reagenses durch Ionenaustauschharze* beschreiben B. W. Grunbaum und P. L. Kirk[4]. Diese Bürette hat gegenüber der früher beschriebenen[5] viele Vorteile. Der Aufbau

[1] Nature (London) **170**, 621—622 (1952). Jessop Frauenkrankenhaus Sheffield u. Univ. Sheffield (England).

[2] J. biol. Chemistry **73**, 627 (1929); vgl. diese Z. **94**, 370 (1933).

[3] J. biol. Chemistry **133**, 567 (1940).

[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 416—421 (1953). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[5] Grunbaum, B. W., W. Schöniger und P. L. Kirk: Analyt. Chemistry **24**, 1857 (1952); vgl. diese Z. **139**, 431 (1953).

ergibt sich aus Abb. 1. Der Vorratsbehälter faßt etwa 10—20 ml. Die Bürette ist durch Bewegen der Schrauben *B* und *C* drehbar. Das Austauscherrohr ist 150 mm lang und 15 mm weit. Das Rohr ist durch einen Kunststoffschlauch mit einem

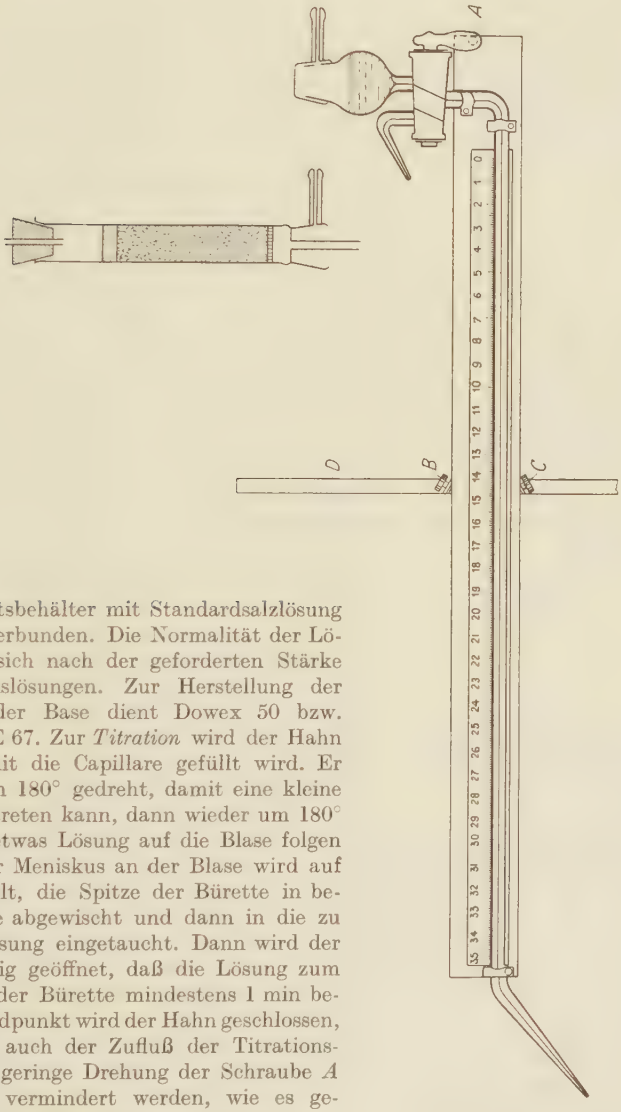

Abb. 1. Halbautomatische Bürette und Säule zur Reagensherstellung nach GRUNBAUM und KIRK. *A* Schraube zur Einstellung des Hahnes zwecks Regelung der Ausflußgeschwindigkeit der Bürette, *B*, *C* Stellschrauben zur Drehung der Bürette, *D* Stativ.

großen Vorratsbehälter mit Standardsalzlösung (z. B. KCl) verbunden. Die Normalität der Lösung richtet sich nach der geforderten Stärke der Titrationslösungen. Zur Herstellung der Säure bzw. der Base dient Dowex 50 bzw. Amberlite XE 67. Zur *Titration* wird der Hahn geöffnet, damit die Capillare gefüllt wird. Er wird dann um 180° gedreht, damit eine kleine Luftblase eintreten kann, dann wieder um 180° gedreht, um etwas Lösung auf die Blase folgen zu lassen. Der Meniskus an der Blase wird auf Null eingestellt, die Spitze der Bürette in bekannter Weise abgewischt und dann in die zu titrierende Lösung eingetaucht. Dann wird der Hahn so wenig geöffnet, daß die Lösung zum Durchfließen der Bürette mindestens 1 min benötigt. Am Endpunkt wird der Hahn geschlossen, oder es kann auch der Zufluß der Titrationslösung durch geringe Drehung der Schraube *A* so vorsichtig vermindert werden, wie es gewünscht wird. Die Ausflußgeschwindigkeit wird am besten mit Hilfe der Schraube *A* eingeregelt, so daß später keine Einstellung mehr nötig ist. Die Ausflußgeschwindigkeit ändert sich bei kleinen Änderungen der Stellung der Schraube *A* empfindlich. Zur ersten Füllung wird die Schraube zweckmäßig etwas zurückgedreht. Die Bürette kann mehrere Wochen lang mit völliger

Konstanz benutzt werden. Ebenso reicht eine Füllung mit Austauscher für die Herstellung von etwa 2 Liter 0,01 n Salzsäure (ausreichend für etwa 10000 Mikrogramm-Titrationen). In der Säule stehenbleibende Lösung muß durch langsam nachfließende Lösung ersetzt werden, ehe Konstanz des Titers erreicht wird.

Zur Bestimmung von Borsäure in Düngemitteln verwendet E. Schütz[1] ein Verfahren mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. Die in der Analysenlösung vorhandenen Kationen werden von einem Kationenaustauscher (H-Form) gebunden[2]. Die auslaufende Lösung, die als störende Anionen Phosphat, Sulfat, Chlorid und Nitrat enthalten kann, wird nun durch einen Anionenaustauscher in der Formiat-Form filtriert, in welchem die genannten Anionen gegen Formiat ausgetauscht werden. Die Säulen sind übereinander angeordnet (Abb. 1). Der Dreiweghahn zwischen den Säulen dient dazu, Lösung, die noch keine Stoffe enthält, die den Anionenaustauscher passieren müssen, wegzunehmen, um das Volumen des Durchlaufes zu verkleinern. — *Vorschrift.* 20 g Düngemittel werden in einer 1000 ml-Stohmann-Flasche mit 950 ml Wasser 30 min lang in einem Rotierapparat (30—40 Umdrehungen/min, 20° C) geschüttelt. Wenn der p_H-Wert der Lösung gleich oder größer als 4 ist, wird durch Zutropfen von Salzsäure dieser Wert eingestellt, und dann wird die Flasche noch 30 min lang geschüttelt. Die schwach saure Lösung ($p_H \leq 4$) wird bis zur Marke verdünnt und durch ein trockenes Filter filtriert. 50 ml dieser Lösung werden in den Tropftrichter pipettiert und mit 3—4 ml/min durchlaufen gelassen. Man spült mit etwa 200 ml Wasser nach. Die ersten 80 ml des Durchlaufes enthalten keine Borsäure und können deshalb weggegossen werden. Das Eluat wird mit 6—8 ml 0,1 n Natronlauge unter Zusatz von 0,5 g Pd-Schwamm und bei Beginn des Siedens von 5 ml 30%igem H_2O_2 zur Zerstörung der Ameisensäure unter Rückfluß 15 min lang gekocht. Dann dampft man auf 25 ml ein, macht mit verd. Schwefelsäure sauer (Methylrot) und verkocht anwesendes Kohlendioxyd. Nach Abkühlung und Neutralisation mit 0,1 n Natronlauge (carbonatfrei) werden 3 ml 50%iger Invertzuckerlösung (gegen Methylrot neutralisiert) zugesetzt. Nun wird mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein titriert. — Die Füllung der Säulen ist für 5 Analysen ausreichend. Der in OH-Form vorliegende Anionenaustauscher wird durch 5 ml konz. Ameisensäure, die auf 250 ml verdünnt wird, in die Formiatform gebracht.

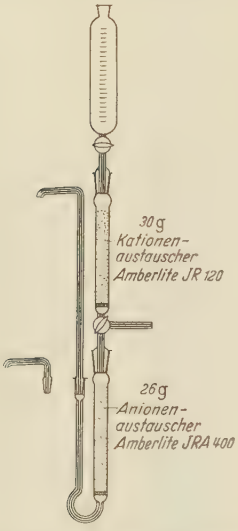

Abb. 1. Kombinierte Kationen- und Anionenaustauschersäule zur Bestimmung der Borsäure in Düngemitteln.

R. Klement.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 213—227 (1953). Zürich-Oerlikon (Schweiz).

[2] Vgl. auch Martin, J. R., and J. R. Hayes: Analyt. Chemistry **24**, 182 (1952); vgl. diese Z. **137**, 372 (1953).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Die nasse Veraschung organischer Substanzen mit heißer konzentrierter Perchlorsäure in An- oder Abwesenheit von Salpetersäure und mit oder ohne Vanadium als Katalysator wurde eingehend von G. F. SMITH[1] untersucht. Die meisten organischen Verbindungen werden bei dieser Behandlung ebenso vollständig oxydiert wie bei der Verbrennung bei hoher Temperatur im Muffelofen. Die nasse Veraschung (die der Verfasser „Flüssigfeuerreaktion" nennt) erfordert keine besonderen Apparate und sie hat vor der trockenen Veraschung noch den Vorzug, daß die anorganischen Bestandteile in der überschüssigen Perchlorlösung gelöst bleiben. Es entfallen also die oft beträchtlichen Schwierigkeiten beim Auflösen der durch Verbrennen erhaltenen Asche. In der Arbeit wird der Verlauf der Oxydation verschiedener einfacher Stoffe *(Ameisen-, Oxal-, Wein-, Citronensäure, Chinolin, Schwefel)* beschrieben. Die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens wird an Beispielen aus der Literatur sowie an einer ganzen Reihe neu untersuchter Materialien *(Olivenöl, Gewürze, Nüsse, Tee, Kaffee, Eiweißstoffe, Cellulose, Glycerin, Zucker, Fette, Nylon, Schmieröle usw.)* gezeigt. Wegen der Einzelheiten bei der Durchführung der Oxydationen und der zahlreichen Einzelergebnisse sei auf die Originalarbeit verwiesen. H. FREYTAG.

Die Zerstörung organischer Stoffe mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd erfolgt vorteilhaft in einer von L. ERDEY und L. JANKOVITS[2] konstruierten Apparatur (Abb. 1). Der Kolben *A* (je nach Erfordernis 20—500 ml groß) ist aus Quarzglas. Man wägt die Substanz in *A* ein und läßt ein Drittel der zur Zerstörung erforderlichen Salpetersäuremenge (D 1,4) aus dem Trichter 1 zufließen. Schwer zerstörbare Proben läßt man mit Salpetersäure über Nacht stehen und erhitzt erst dann vorsichtig. Nach Verringerung der nitrosen Dämpfe erhöht man die Temperatur, sammelt die Salpetersäure in 3. Wenn zwei Drittel der Säure überdestilliert sind, läßt man das zweite Drittel Säure zufließen, kocht je nach Substanzart 1 bis 2 Std lang, schließt 4, verdampft fast zur Trockne und fügt das letzte Drittel Säure in 1—2 ml-Mengen zu. Die Temperatur soll nun 250—280° C betragen. Verkohlung darf nicht eintreten. Gegen Ende der Zerstörung setzt man mit der Salpetersäure abwechselnd 0,5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, etwa 3—10 ml insgesamt. Die Zerstörung ist beendet, wenn der Kolbeninhalt trocken geworden ist, ohne beim Erhitzen braun zu werden. Vorher bringt man noch wenig Salpetersäure in den Kolben und läßt das anfangs erhaltene Säuredestillat wegen seines möglichen Gehaltes an flüchtigen anorganischen Bestandteilen aus 3 tropfenweise in den Kolben *A* zurückfließen. — Nach dieser Methode sind *Schwefel, Quecksilber, Arsen, Antimon* in Gegenwart von Stärke, Zuckern, Gelatine mit sehr gutem Erfolge bestimmbar. Fett sollen die Substanzen wenig enthalten. Je 5 g Mehl,

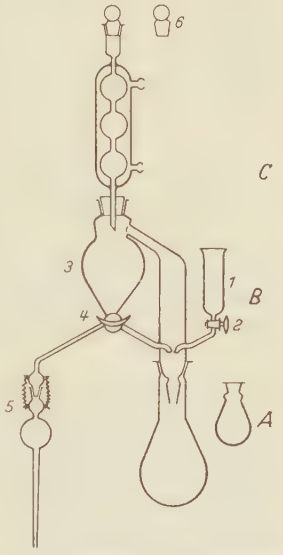

Abb. 1. Apparat zur Veraschung organischer Substanzen mit Salpetersäure u. Wasserstoffperoxyd nach ERDEY und JANKOVITS.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 397—421 (1953). Univ. Urbana, Ill. (USA).
[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) 3, 57—69 (1953). Techn. Univ., Budapest.

Dextrin, Stärkezucker, Gummiarabicum, Fleisch, Nägel, Haar benötigen zur Veraschung 10 ml Wasserstoffperoxyd und 25—30 ml Salpetersäure; für 100 g Milch sind 44 ml, für 250 g Harn 22 ml Salpetersäure notwendig. H. Freytag.

Die Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Zinnverbindungen nach der üblichen Verbrennungsmethode führt zu fehlerhaften Ergebnissen. Besonders die C-Werte fallen meist zu niedrig aus. D. Colaitis und M. Lesbre[1] stellten fest, daß man diese Schwierigkeiten durch Anwendung von Silber und Silbervanadat als Oxydationskatalysatoren beheben kann. Die Verf. benutzten die automatische Verbrennungsapparatur von Etienne und Hermann. Die Rohrfüllung besteht aus einer 6 cm langen Schicht Silberbimsstein und einer 16 cm langen Schicht von CuO + Silbervanadat. Die Füllung wird vorn und hinten von Silberdrahtnetzen gehalten. Während der Verbrennung im Sauerstoffstrom wird die Rohrfüllung auf 750° C erhitzt. Der bewegliche Ofen wird auf 750—800° C eingestellt. Die Probe wird im Schiffchen auf eine Länge von 3 cm verteilt. Der Sauerstoffstrom wird mit einer Geschwindigkeit von nur 5 ml/min durch das Rohr geleitet. Die Herstellung von Silbervanadat erfolgt nach L. Malaprade[2] durch Versetzen einer Lösung von 3 g NH_4VO_3 in 500 ml Wasser mit 5 g $AgNO_3$, Lösen des abfiltrierten Niederschlages in Ammoniak, Wiederfällen mit Essigsäure und Erhitzen bis zum Auftreten citronengelber Färbung. Nach dem Filtrieren und Waschen wird der Niederschlag geglüht. Man kann den Niederschlag auch auf Bimsstein erzeugen. H. Freytag.

Die Mikrobestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen führen in Anlehnung an das Prinzip von J. Unterzaucher[3] H. Swift und E. S. Morton[4] aus. Die Methode beruht auf der Verbrennung der Substanz im CO_2-Strom und der Entfernung von Spuren unverbrannten Materials mit einem kontrollierten Strom von Sauerstoff, der zum Unterschied von der Arbeitsweise von Unterzaucher einer Stahlflasche entnommen wird. Die benutzte Verbrennungsröhre hat die übliche Form; sie ist aber 80 cm lang. Die Anordnung ihrer Füllung ist Abb. 1 zu entnehmen.

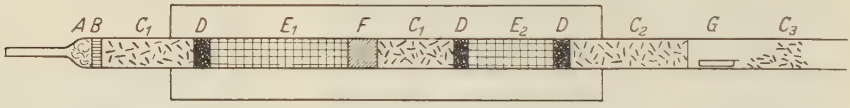

Abb. 1. Verbrennungsrohr zur Mikro-N-Bestimmung nach Swift und Morton. — *A* Ag-Wolle, 5 mm; *B* Asbestpfropfen, 2—3 mm; C_1 Grobes CuO, 10 cm; C_2 Grobes CuO, 13 cm; C_3 Grobes CuO, 3 cm vom Röhreneintritt; *D* Stopfen aus oxydierter Cu-Spirale, 5 mm; E_1 Reduzierte Cu-Spirale, 15 cm; E_2 Reduzierte Cu-Spirale, 10 cm; *F* Pt-Netz, 1 cm; *G* Ni-Schiffchen.

Das CO_2 wird aus Trockeneis entwickelt. 10 ml Sauerstoff werden in einem graduierten Gasometer über Quecksilber gesammelt und können mittels einer Niveauflasche herausgedrückt werden. Die Gaszufuhr zu dem Verbrennungsrohr erfolgt über einen Dreiwegehahn, der wahlweise mit der CO_2-Flasche oder mit dem Sauerstoffgasometer verbunden werden kann. Zur Ausführung der Verbrennung wird hinter die 13 cm-Schicht aus grobem CuO das Ni-Schiffchen mit 2—3 mg Substanz eingeschoben. Unmittelbar hinter diesem, 3 cm vom Röhrenende, bringt man ebenfalls grobes CuO ein. Nun schließt man die Verbrennungsröhre an den Dreiwegehahn an und verbindet sie

[1] Bull. Soc. chim. France **1952**, 1069—1072. Fac. des Sciences, Toulouse.

[2] Bull. Soc. chim. France **1950**, 765.

[3] Chemie-Ing.-Techn. **22**, 128 (1950); Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 706 (1951); vgl. diese Z. **132**, 294 (1951); **136**, 217 (1952).

[4] Analyst (London) **77**, 392—396 (1952). Univ. Manchester (England).

wie üblich mit dem Azotometer. Man spült durch entsprechende Einstellung des Dreiwegehahns mit CO_2 aus, bis Mikroblasen beobachtet werden. Das beansprucht 5 min. Sodann füllt man das Azotometer durch Heben des Niveaugefäßes und reguliert den CO_2-Strom auf 3—5 Blasen sec. Der Ofen wird auf 730 C gebracht. Die Probe zersetzt sich im CO_2-Strom teilweise bei einer Bewegung des Brenners mit 2 cm/min. Etwas entbundener Stickstoff sammelt sich im Azotometer. Der ersten folgt eine zweite Verbrennung unter Benutzung der üblichen Eisendrahtmanschette in ähnlicher Weise, bis die Probe erreicht ist. Wenn nun die Verbrennungsröhre rotglühend ist, läßt man 2 ml Sauerstoff langsam durchtreten. Dann schließt man die Sauerstoffzufuhr und läßt CO_2 eintreten. Nach 30 sec läßt man erneut 2 ml Sauerstoff durchströmen und wiederholt dies noch ein 3. Mal. Das Erhitzen des Verbrennungsrohres setzt man mit 2 cm/min fort, bis der Ofen erreicht ist. Gasbrenner und Ofen werden ausgeschaltet und das Verbrennungsrohr bis zum Auftreten von Mikroblasen im Azotometer durchgespült. Die so erhaltenen Stickstoffwerte stimmen gut mit den theoretischen überein. H. Freytag.

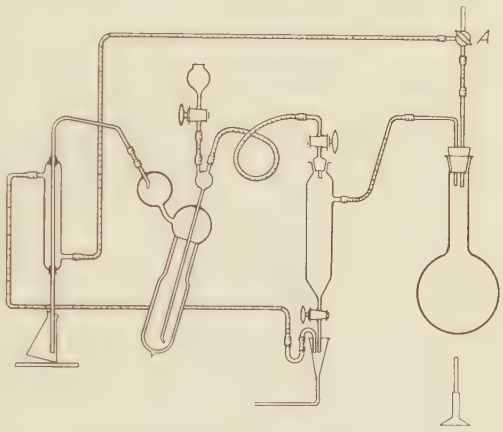

Abb. 1. Parnas-Wagner-Pregl-Apparatur nach Sheers und Cole.

Eine Abänderung der Parnas-Wagner-Pregl-Apparatur für die Mikrobestimmung von Stickstoff geben E. H. Sheers und M. S. Cole[1] an. Durch Zwischenschalten eines Dreiwegehahns *A* (Abb. 1) zum Dampfgenerator und zum Kühlmantel ist es möglich, nach beendeter Ammoniakdestillation kaltes Wasser in den Dampfgenerator einströmen zu lassen, dadurch den zum Absaugen der Probeflüssigkeit erforderlichen Unterdruck zu erzeugen und frisches Wasser nachzufüllen. Der Brenner unter dem Dampferzeuger braucht nicht abgestellt und die Apparatur nicht auseinander genommen zu werden. Besteht Gefahr, daß das Leitungswasser Ammoniak enthält, so wird an einen Behälter mit destilliertem Wasser angeschlossen.
H. Freytag.

Halogene. *Zur Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen* verbesserte R. Wickbold[2] die Voigtsche Lampe[3], so daß die benötigte Temperatur im Innern eines wassergekühlten Quarzrohrs für die Verbrennung der Analysensubstanz erzeugt wird. — Zu diesem Zwecke benutzt man die folgende Apparatur (Abb. S.134): Die als Vergasungsraum ausgebildete abschließbare Röhre *A* dient zur Aufnahme eines Schiffchens oder Schweinchens mit der zu prüfenden Substanz. Durch ein eingeschliffenes Hahnstück *F* wird das benötigte Sauerstoffgas eingeführt. In dem mit einer Capillare angeschlossenen Brennerkopf *B* kommen die drei Gase (in der Mitte

[1] Analyt. Chemistry **25**, 535 (1953). Amer. Cyanamid Co., Linden und Sylvania El. Prod., Inc., Flushing, N.Y. (USA).

[2] Angew. Chem. **64**, 133–135 (1952). Chem. Werke Hüls GmbH. Marl, Krs. Recklinghausen.

[3] Voigt, J.: Z. angew. Chem. **35**, 654 (1922); vgl. diese Z. **68**, 254 (1926).

(das Analysengas, nach außen zu Leuchtgas und Sauerstoff) mittels dreier zentrisch ineinander steckenden Zuleitungen zur Mischung und können gefahrlos gezündet werden. Es folgt als eigentlicher Verbrennungsraum *C* das mit Wasserkühlung umgebene Quarzrohr, an das sich über den Kühler *C* das mit REITMEYER-Aufsatz *E* gegen Spritztröpfchen versehene Absorptionsgefäß *D* anschließt. Für Gasproben wurde ein besonderes Ansatzgefäß entwickelt. — *Ausführung.* Bei auseinandergenommener Apparatur wird am freien Brennerkopf zunächst das Leuchtgas zusammen mit Sauerstoff entzündet, sodann führt man die Flamme in den gekühlten Verbrennungsraum ein, so daß sie ihn gerade ausfüllt. Die Gase werden am Ende der Apparatur abgesaugt. Nun führt man das Analysenschiffchen in *A* ein und läßt durch

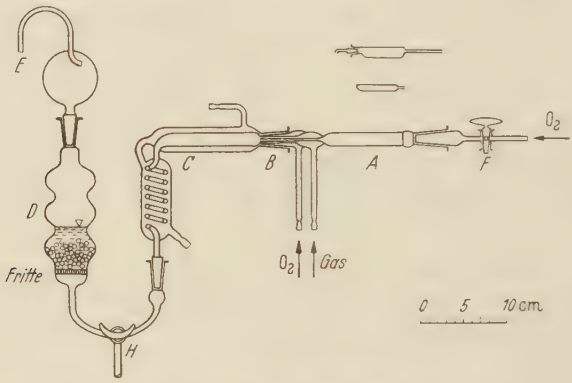

Abb. 1. Apparat zur Halogenbestimmung nach WICKBOLD.

F einen mäßigen Sauerstoffstrom darüber hinwegstreichen. 0,1—0,5 g Substanz werden so in längstens 5 min vergast und völlig verbrannt. Nach Beendigung stellt man die Gaszufuhr ab, nimmt Brennerkopf *B*, Hahnstück *F* und Rohr *A* auseinander, läßt das Schiffchen durch Neigen herausgleiten und zieht die Vorlagenflüssigkeit durch *H* ab. — Aus Chloriden bilden sich Chlorwasserstoff und CO_2; man absorbiert in 10 ml auf 40—50 ml verdünnter n Natronlauge und behandelt weiter am einfachsten nach MOHR. Bei Verbrennung bromhaltiger Verbindungen fügt man der obigen Absorptionslauge noch 1—2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu und titriert ohne dieses wegzukochen nach MOHR. Aus Jodiden bilden sich freies Jod und Jodpentoxyd. Man absorbiert am besten mit 10 ml einer Lösung, die an NaOH und $Na_2S_2O_3$ je 1 n ist und verdünnt auch auf 40—50 ml. Nach der Verbrennung spült man das J_2O_5 aus dem Brennerraum mit Wasser in die Vorlagelösung, säuert mit Salzsäure an, gibt Stärkelösung zu und läßt 0,1 n Bromatlösung zufließen, bis eben Blaufärbung auftritt. Dann titriert man mit 0,05 n $AgNO_3$-Lösung bis zum Umschlag von Violett über Grün nach Reingelb. Nach den mitgeteilten Analysenbelegen gibt das Verfahren sehr befriedigende Werte. H. ZELLNER.

Zur potentiometrischen Mikrobestimmung der Halogene in organischen Verbindungen verfährt man nach A. J. MONTE BOVI, A. HALPERN, H. KORETSKY und T. DUNNE[1] folgendermaßen: 0,05—0,075 g Natrium werden auf dem Boden eines Reagensglases geschmolzen und mit 3—5 mg der zu untersuchenden Substanz versetzt. Im Falle flüchtiger Verbindungen verwendet man ein längeres, gleichzeitig

[1] Amer. J. Pharmacy **124**, 12—16 (1952). E. Fougera Co., Inc., New York und St. John's Univ., Brooklyn, N. Y.

als Luftkühler dienendes Reagensglas. Man erhitzt mit Unterbrechungen 3—5 min lang das Glas und endlich 2 min auf Rotglut. Nach dem Auskühlen auf Raumtemperatur versetzt man die Schmelze mit 0,5 ml oder mehr Äthanol, um den Natriumüberschuß zu beseitigen. Hierauf erwärmt man vorsichtig zur Vertreibung des Äthanolüberschusses und erhitzt wieder 1—2 min auf Rotglut. In 15—20 ml Wasser kühlt man das Glas ab, zerbricht es und wäscht seinen Inhalt heraus. Diese Lösung bringt man zum Kochen, taucht nach dem Auskühlen die Elektroden eines Potentiometers ein, säuert unter Rühren mit 10%iger Essigsäure auf unter p_H 3 an und titriert wie üblich mit 0,01 n Silbernitratlösung. Die Ergebnisse sind recht gut.

Chlor und Brom in organischen Verbindungen bestimmen L. J. Lohr, T. E. Bonstein und L. J. Frauenfelder[1] nach einer Mikroschmelzmethode mit Natrium. Das entstandene Natriumhalogenid kann dann gravimetrisch oder volumetrisch ermittelt werden. Die Zersetzung der Substanz erfolgt in einer Abänderung der von W. M. MacNevin und W. H. Baxley[2] beschriebenen Bombe. Man bringt die etwa 3—4 ml 0,02 n Silbernitratlösung entsprechende Einwaage in die getrocknete Bombe (Flüssigkeiten in einem kleinen zugeschmolzenen Kölbchen), setzt zwei trockene Stückchen Natriummetall auf die Proben, verschließt die Bombe und erhitzt sie wenigstens 10 min lang auf Rotglut. Danach läßt man einige Minuten auskühlen, schreckt mit Wasser ab, öffnet die Bombe und spült den Inhalt mit destilliertem Wasser in einen 250 ml-Becher, in dem sich 30 ml 50 Vol%igen Äthylalkohols befinden. Sobald der Natriumüberschuß zersetzt ist, erhitzt man die Lösung fast zum Sieden, neutralisiert mit konzentrierter Salpetersäure gegen Phenolphthalein und fügt noch 5—10 Tropfen Säure als Überschuß zu. Hierauf kocht man, um etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff zu beseitigen, neutralisiert mit n Natronlauge gegen Phenolphthalein und versetzt mit 2—3 ml im Überschuß. Man fügt 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zur heißen alkalischen Lösung, um alle störenden Verbindungen, wie Natriumcyanid, zu zerstören, und erhitzt bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung. Zur *gravimetrischen Halogenbestimmung* filtriert man die alkalische Lösung durch einen Neubauer-Tiegel in ein 100 ml-Becherglas, neutralisiert mit konzentrierter Salpetersäure, fügt 5—10 Tropfen Überschuß zu, sowie 20 mg Natriumsulfit zur Zerstörung gebildeter Chlorate oder Bromate, erhitzt 5—10 min bis nahe dem Sieden, um Schwefeldioxyd zu vertreiben, fällt mit Silbernitratlösung und verfährt weiter wie üblich. *Zur volumetrischen Bestimmung* zentrifugiert man die alkalische Lösung nach Zusatz von 6—8 Tropfen gesättigter Eisen(III)-alaunlösung, wobei das entstehende Eisen(III)-hydroxyd Kohlenstoff und Nickel(II)-hydroxyd mit niederschlägt. Die klare Lösung dekantiert man in ein reines Zentrifugierglaschen, säuert mit Salpetersäure gegen Phenolphthalein an, fügt 5—10 Tropfen Salpetersäure zusätzlich hinzu sowie etwa 20 mg Natriumsulfit und erwärmt das Glas in einem Becher mit heißem Wasser zur Vertreibung des Schwefeldioxyds. Nach dem Auskühlen versetzt man mit 0,02 n Silbernitratlösung im Überschuß aus einer Mikrobürette, zentrifugiert 10 min, dekantiert ab, spült mit Wasser nach, ohne den Silberhalogenidniederschlag aufzurühren und titriert den $AgNO_3$-Überschuß mit 0,01 n Thiocyanatlösung unter Verwendung von 10 Tropfen gesättigter Eisen(III)-alaunlösung als Indicator. — Die Genauigkeit ist besser als 2%, die Bestimmung binnen 45 min durchführbar.

Das Verfahren zur Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen von M. K. Zacherl und H. G. Krainick[3] kann nach D. Subba Rao und

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1115—1117 (1953). General Aniline & Film Corp., Easton, Pa. (USA).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 299 (1940).

[3] Mikrochemie **11**, 61 (1932); vgl. diese Z. **97**, 124 (1934).

G. D. Shah[1] auch für stickstoff- und schwefelhaltige Substanzen angewendet werden, wenn man den Bestimmungsapparat durch Anbringen von Chromschwefelsäure-Waschflaschen zur Absorption der Stickstoff- und Schwefeloxyde ergänzt. Abb. 1 gibt die Apparatur wieder. Zur Ausführung bringt man die Einwaage mit etwa 0,5 g Dichromatgemisch (gleiche Teile Kaliumdichromat und Silberdichromat) in den trocknen Reaktionskolben, der mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure als Schmiermittel an die Apparatur angeschlossen wird. In jeden der beiden Wäscher gibt man etwa 2 ml mit Kaliumdichromat gesättigte Schwefelsäure und verschließt sie mit den Schliffstopfen. 8 ml 0,01 n Natronlauge füllt man in die Absorptionsbürette und fügt 1 ml 30 Vol%ige Wasserstoffperoxydlösung zu. Der Hahn des Tropftrichters wird mit etwas konzentrierter Schwefelsäure geschmiert und geschlossen. In den Tropftrichter füllt man 2 ml konzentrierte Schwefelsäure und schließt ihn an die Sauerstoffflasche. Den Sauerstoffstrom reguliert man auf eine Geschwindigkeit von 5 ml/min und öffnet den Hahn des Tropftrichters so, daß die Schwefelsäure langsam in den Reaktionskolben gedrückt wird. Nach Beruhigung der Reaktion erhitzt man das Gemisch 45 min lang auf 115—125° C im Ölbad. Die Absorptionsflüssigkeit wird in einen Erlenmeyer-Kolben abgelassen und die Absorptionsbürette dreimal mit einigen ml destilliertem Wasser ausgespült. Man versetzt mit Methylrot, titriert mit 0,01 n Säure bis zu deutlichem Rot, kocht zur Vertreibung des Kohlendioxyds und titriert mit 0,01 n Natronlauge zurück bis Kanariengelb.

H. Freytag.

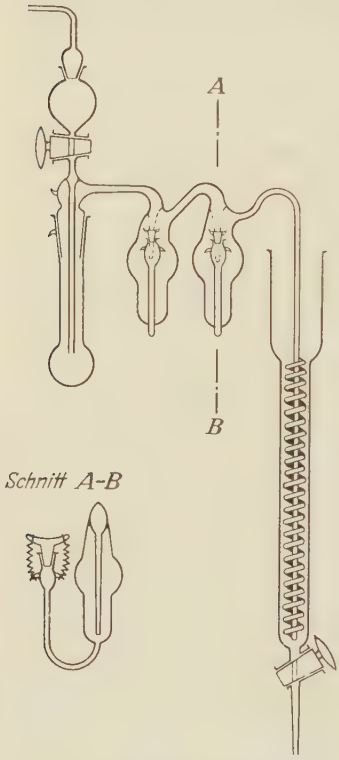

Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen nach Subba Rao und Shah.

Den Mikronachweis von Quecksilber in organischen Substanzen nach F. Feigl[2], wobei die Substanz in einem schwer schmelzbaren Reagensglas mit Kupferoxyd bis zum Glühen erhitzt wird und der entweichende Quecksilberdampf Palladium(II)-chlorid zum Metall reduziert (Grau- bis Schwärzfarbung auf Filtrierpapier), hat G. Sachs[3] an einer Reihe von Verbindungen nachgeprüft und im allgemeinen in dieser Ausführungsform als brauchbar gefunden. Sofern aber nur Spuren von Quecksilber anwesend sind (etwa 1 μg) oder sich bei der Zersetzung der organischen Substanz Äthylen entwickelt, das ebenfalls $PdCl_2$ reduziert, dann empfiehlt es sich, in das Reagensglas zwischen die Substanz-Kupferoxydmischung am Boden

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 254—257 (1953). Nation. Chem. Labor. of India, Poona (Indien).

[2] Qualitative Analysis by Spot Tests, New York 1947, S. 274; J. Chem. Educat. **22**, 344 (1945).

[3] Analyst (London) **78**, 185—186 (1953). Univ. Glasgow (Schottland).

und das die Öffnung verschließende Fließpapier mit 1—2 Tropfen etwa 1%iger Palladium(II)-chloridlösung ein Stück Goldfolie zu stecken und den bei der Zersetzung der organischen Substanz sich allmählich entwickelnden Hg-Dampf zunächst zu Goldamalgam zu binden. Später erhitzt man das Reagensglas auch dort, wo sich die Goldfolie befindet, und destilliert das Quecksilber zum Palladiumchlorid. Dadurch schaltet man eine Täuschung durch Äthylen aus und kann, weil der Quecksilberdampf aus dem Goldamalgam schneller, d. h. in konzentrierterer Form entweicht, das Quecksilber schärfer nachweisen. F. Neumann.

Zur volumetrischen Mikrobestimmung von Selen in organischen Substanzen schließen G. Kainz und A. Resch[1] die Einwaage mit Natriumperoxyd in der Wurzschmitt-Bombe[2] unter Bildung von Natriumselenat auf, zerstören den Peroxydüberschuß großteils durch Kochen in alkalischer Lösung, reduzieren Reste von Peroxyd und andere oxydierende Substanzen (Jodat, Fe^{3+}, Mn^{4+}, Cu^{2+}) in schwach schwefelsaurer Lösung durch Kochen mit Kaliumjodid (wobei Selenat noch nicht angegriffen wird), setzen nach stärkerem Ansäuern mit Salzsäure das Selenat mit Jodid in der Siedehitze zu elementarem Selen und Jod um (1 Se : 6 J), destillieren das Jod über und titrieren es. — *Ausführung.* Je nach dem Selengehalt wägt man 1—4 mg Substanz ein, gibt dazu in der Wurzschmitt-Bombe 1—2 Tropfen Pyridin und 5—6 Tropfen Glykol als Zündmittel und überschichtet mit 1,5—2 g feinkörnigem Natriumperoxyd, verschließt und zündet mit einer Mikroflamme. Nach dem Abkühlen löst man in 20—25 ml Wasser und kocht in 10—15 min auf etwa 10 ml ein. Das Alkali neutralisiert man mit Schwefelsäure (1 : 1) gegen Phenolphthalein und überführt die Lösung in einen 60 ml-Claisen-Kolben, in dessen einen Hals ein bis fast auf den Boden des Kolbens reichendes Rohr zum Einleiten von Kohlendioxyd und in den anderen ein 10 ml-Tropftrichter eingeschliffen ist. Man setzt 2 ml 10%ige Kaliumjodidlösung und 4 ml 2 n Schwefelsäure hinzu und destilliert im CO_2-Strom (2—3 Blasen je Sekunde) während 5 min das entstandene Jod ab, das verworfen wird. Nach Verdrängen aller Luft aus der Apparatur durch Kohlendioxyd läßt man aus dem Tropftrichter 10 ml Salzsäure (1 : 1) in den Kolben fließen, erhitzt zum Sieden und destilliert das nun vom Selenat freigemachte Jod in 10 min durch einen angeschmolzenen Kühler in eine Vorlage mit 5—10 ml 0,02 n Thiosulfatlösung und 25 ml einer Absorptionslösung hinein, die in 200 ml 4 g Kaliumjodid, 8 g Natriumacetat und 40 ml Äthanol enthält. Das Destillat säuert man mit 1 ml Schwefelsäure (1 : 1) an, gibt Stärkelösung hinzu und titriert den Thiosulfatüberschuß mit 0,02 n Jodatlösung zurück. Die Fehlergrenze beträgt 0,4%.
F. Neumann.

Die Tellurbestimmung in organischen Substanzen führen F. H. Kruse, R. W. Sanftner und J. F. Suttle[3] durch, indem sie die Probe mit Salpetersäure-Perchlorsäure veraschen, das Te^{IV} mit überschüssiger, eingestellter Kaliumdichromatlösung zu Te^{VI} oxydieren und den Dichromatüberschuß mit Eisen(II)-salzlösung zurücktitrieren. Die Genauigkeit liegt bei etwa ± 1%. — *Ausführung.* Die 0,075—0,25 g Te enthaltende organische Tellurverbindung löst man in einem 400 ml-Becherglas in 10 ml konz. Salpetersäure, fügt nach dem Abkühlen 10 ml HNO_3 (1 : 1) und 10 ml 70%ige Perchlorsäure hinzu, erwärmt bis zum Erhalten einer klaren farblosen Lösung und dampft bis auf 10 ml ein. Die abgekühlte Lösung verdünnt man auf 200 ml, gibt (wenigstens 5 ml im Überschuß) 0,1 n Kaliumdichromatlösung dazu, läßt 30 min stehen, gibt überschüssige 0,1 n Eisen(II)-ammonium-

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 332—342 (1953). Univ. Wien.
[2] Wurzschmitt, B.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 769 (1951); vgl. diese Z. **134**, 372 (1951/52).
[3] Analyt. Chemistry **25**, 500—502 (1953). Univ. Albuquerque, New Mexico (USA).

sulfatlösung dazu und titriert mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung unter Zusatz von 1:1 Phosphorsäure als Stabilisator und 4 Tropfen 0,01 m Natriumdiphenylaminsulfonat-Indicatorlösung zurück. K. Brodersen.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Bestimmung der Ringzahl in gesättigten Kohlenwasserstoffen geben H. J. Waterman und H. Booy[1] eine Methode an, die es gestattet, *ohne Kenntnis des Molekulargewichts* der Mischung mit Hilfe der spezifischen Refraktion und der Dispersion die Ringanzahl festzustellen. Durch Kombination der Beziehungen zwischen spezifischer Refraktion und Molekulargewicht[2] sowie Dispersion und Molekulargewicht[3] wird das Molekulargewicht eliminiert. Durch Vergleich der mit Hilfe des Molekulargewicht/spezifische Refraktion-Diagramms[2] und der mit Hilfe des neu gefundenen Dispersion/spezifische Refraktion-Diagramms erhaltenen Ergebnisse wird die Brauchbarkeit der Methode bewiesen. K. Brodersen.

Eine maßanalytische Bestimmungsmethode von Aldehyden durch die Umsetzung mit primären Aminen zu Schiffschen Basen und Titration des Aminüberschusses mit Säure haben S. Siggia und Eileen Segal[4] ausgearbeitet. Die Methode ist nur unter folgenden Voraussetzungen brauchbar. Zum Titrieren darf man keine starken Mineralsäuren verwenden, weil sie die Schiffschen Basen wieder spalten würden; als geeignet wurde Salicylsäure gefunden. Zur Umsetzung mit den Aldehyden sind nur aliphatische Amine anwendbar, weil nur sie genügend starke Basen sind, um sich mit Salicylsäure titrieren zu lassen. Die Verf. bevorzugen Laurylamin (vor z. B. Butylamin), weil es gleichzeitig schwer flüchtig ist. Außer Formaldehyd kann man keine aliphatischen Aldehyde bestimmen, weil ihre Schiffschen Basen auch gegen Salycilsäure nicht beständig genug sind. Um die Methode auch auf wasserunlösliche Aldehyde anwenden zu können, werden alle Reagenzien mit organischen Lösungsmitteln, und zwar mit einem Gemisch von Äthylenglykol und Isopropylalkohol hergestellt. Sind neben Aldehyden noch Ketone vorhanden, so stören diese im allgemeinen nicht, weil ihre Aminverbindungen von Salicylsäure glatt gespalten werden. Alle Methylketone und auch Cyclohexanon werden aber so langsam zerlegt, daß sie wegen Verflachung der Titrationskurve keinen deutlichen Endpunkt erkennen lassen. *Ausführung.* Zu einer Einwaage mit etwa 0,02 Mol Aldehyd gibt man 20 ml einer Lösung von 2 Mol Laurylamin in 1000 ml Glykol-Isopropylalkoholgemisch, schüttelt und läßt 1 Std verschlossen stehen. Danach titriert man den Aminüberschuß mit n Salicylsäure in dem gleichen Lösungsmittelgemisch potentiometrisch zurück. Eine Blindbestimmung macht man nebenher.

F. Neumann.

Die Fällung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin haben C. Neuberg, A. Grauer und B. V. Pisha[5] dadurch verbessert, daß sie das Reagens zu 2,4% kalt in 30%iger wäßriger Perchlorsäure lösen, worin es sich lange unverändert hält. Dagegen hat man bisher die Lösung in Salzsäure unter Erhitzen her-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 277—285 (1952). Techn. Univ., Delft (Holland).

[2] J. C. Vlugter, H. J. Waterman und H. A. van Westen: J. Instn. Petroleum Technologists **18**, 735 (1932); **21**, 661 (1935).

[3] W. J. C. de Kok und H. J. Waterman. Chem. Weekbl. **37**, 454 (1940).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 830—831 (1953). General Aniline & Film Corp., Easton, Pa. (USA).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 238—242 (1952). New York Med. Coll. und Madison Found. Biochem. Res., New York (USA).

stellen müssen, und beim Abkühlen kristallisierte oft ein Teil des Hydrazins als Hydrochlorid wieder aus. Wenn man dann Alkohol als Lösungsmittel hinzu gab, war die Fällung der Hydrazone manchmal unvollständig. Schwefelsäure und Phosphorsäure als Lösungsmittel besitzen ähnliche Nachteile, vor allem den der geringen Haltbarkeit der Lösungen. Perchlorsäure jedoch besitzt nicht nur eine erheblich bessere Lösefähigkeit, sondern wirkt außerdem stabilisierend auf das Reagens. Nachdem sich Perchlorsäure als Enteiweißungsmittel mehr und mehr eingeführt hat, ist es angenehmer im Filtrat die Carbonylverbindungen mit einer perchlorsauren Lösung von Dinitrophenylhydrazin auszufällen. Die Niederschläge sind reiner, weil kein überschüssiges Reagens mitgefällt wird, und deshalb zur spektrophotometrischen, colorimetrischen oder gravimetrischen Bestimmung besser geeignet. F. Neumann.

Alkylhalogenide, O-Alkyl- und N-Alkyl-Gruppen identifiziert man nach M. Jurečeк und M. Večeřa[1] wie folgt: *Alkylhalogenide*: 10—25 mg Substanz erhitzt man in einer Glasampulle in 0,5 ml 2%iger acetonischer Thioharnstofflösung; Jodide benötigen 1, Bromide 2 und Chloride, nach Zusatz von 10 mg Natriumjodid, 3 Std. Nach dem Auskühlen öffnet man die Ampulle, bringt ihren Inhalt in ein Mikroreagensglas und destilliert das Lösungsmittel im siedenden Wasserbad ab. Den Rückstand löst man in 2 Tropfen Wasser und versetzt unter gleichzeitigem Schütteln mit 1 ml einer 2%igen wäßrigen Lösung von Natrium-3,5-Dinitrobenzoat. Das ausgefallene amorphe Produkt löst man im siedenden Wasserbade und läßt durch freiwilliges Auskühlen kristallisieren. Man trennt durch Mikrofiltrieren ab und kristallisiert aus 0,5—1,0 ml Wasser um. Derivate mit höheren Alkylen kristallisiert man aus verdünntem Alkohol um. — *O-Alkylgruppen*: 15—25 mg Substanz behandelt man in üblicher Apparatur zur Alkoxylbestimmung mit Jodwasserstoffsäure. Die Alkyljodide absorbiert man in 2 ml 2,5%iger acetonischer Thioharnstofflösung unter Kühlung mit Eis. Die Absorptionsflüssigkeit wird in einer Ampulle eingeschlossen. Man verfährt dann wie mit den Alkylhalogeniden. *N-Alkylgruppen*: 20 bis 30 mg Substanz verarbeitet man wie zur Bestimmung von Alkylimidgruppen üblich. Die thermische Zersetzung wird zweimal nach je 45 min durchgeführt. Die *Alkyljodide* werden absorbiert und weiterbehandelt wie oben beschrieben. Von den so erhaltenen Dinitrobenzoaten werden nach Kofler die korrigierten Schmelzpunkte bestimmt. Es werden die Schmelzpunkte einiger von diesen Verbindungen angegeben. H. Freytag.

Die Farbreaktionen von primären aromatischen Aminen und Verbindungen des Typus R-NH-CS-NH-R′ (aromatische Thiosemicarbazone, Thiocarbanilide sowie p-Äthoxyphenylthioharnstoffe) mit Pentacyanoeisenkomplexsalzen untersuchte Seiichi Ohkuma[2]. Eine sehr kleine Probenmenge versetzt man mit 5 Tropfen 2,5%iger Lösung von Natriumnitroprussiat oder 1%iger Lösung von Natriumpentacyanoamminoferrat (II) oder 1%iger Lösung von Natriumpentacyanoaquoferrat, 2 Tropfen 35 Vol-%igem Wasserstoffperoxyd und 3 Tropfen 1 n Natronlauge und erwärmt im siedenden Wasserbad. Es tritt eine grüne Färbung auf. Grünfärbung entsteht auch bei der Reaktion der oben genannten Stoffe mit Natriumnitroprussiat und Natriumacid in Gegenwart von Phosphorsäure beim Alkalisieren mit Natronlauge. H. Freytag.

Über einen Tüpfelnachweis von Sulfonylchloriden und *nicht o-substituierten primären aromatischen Aminen* berichtet E. Sawicki[3]. Die Methode geht von der Beobachtung aus, daß beim Lösen eines aromatischen Amins und eines Sulfonyl-

[1] Chem. Listy **47**, 274—275 (1953) [Tschechisch]. Kontrollab., Pardubice-Rybitvi.

[2] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1101—1105 (1952) (nach engl. Zus.fass. ref.) [Japanisch]. Oji Pharm. Works, Nippon Kayaku. Co., Ltd., Tokyo.

[3] Chemist-Analyst **42**, 8—9 (1953). Univ. of Florida, Gainesville, Flor. (USA).

chlorids in Pyridin ein Sulfonamid und ein Nebenprodukt unbekannter Konstitution von gelber bis violetter Färbung je nach Amin, entsteht. Pyridin ist hierzu notwendig, o-substituierte, primäre aromatische sowie aliphatische Amine liefern höchstens gelbgefärbte Tüpfel. — *Ausführung.* Man bringt ein Tröpfchen oder Kriställchen des Amins auf ein Filterpapier und fügt einen Tropfen einer Lösung von *p-Nitrobenzolsulfonylchlorid* in Pyridin (1 g/15 ml) hinzu, die stets frisch bereitet wird. Man läßt den Tropfen sich zum Tüpfel ausbreiten und trocknet ihn dann über der Heizplatte. In Umkehrung können mit einer Lösung von 1 g *2-Aminofluoren* in 15 ml Pyridin Sulfonylchloride durch Rot- bis Violettfärbung nachgewiesen werden.

H. Freytag.

Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylthiocarbamide bestimmen R. H. Sahasrabudhey und R. Singh[1] jodo- und mercurimetrisch. *Zur jodometrischen Bestimmung* versetzt man 0,1—10 ml der etwa 0,1 n Lösungen dieser Verbindungen mit 3 ml Stärkelösung und 2 ml verdünnter Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser auf 20 ml. Dadurch wird die Indicatorkonzentration nahezu konstant gehalten, was für die Schärfe des Endpunktes wichtig ist. Man titriert mit 0,1 n Jodlösung wie üblich. *Für die mercurimetrische Bestimmung* versetzt man eine bestimmte Menge (10 ml) einer 0,1 m Thiocarbamidlösung mit 0,1 n Kaliumthiocyanatlösung (1—20 ml) und 2 ml Eisen(III)-alaunlösung, wie üblich bereitet, und verdünnt mit Wasser, so daß das Gesamtvolumen 13—100 ml beträgt. Man titriert mit 0,1 n Quecksilber(II)-nitratlösung bis zum Verschwinden der roten Eisen(III)-thiocyanatfärbung.

H. Freytag.

Mit der quantitativen Bestimmung von Methanol durch seine Oxydation zu Ameisensäure mit heißer salpetersaurer Cer(IV)-nitratlösung befassen sich D. A. Skoog und Schwester Monica (Marie Budde[2]). Die Salpetersäurekonzentration in der Reaktionsmischung muß über 1 normal sein, um die Bildung eines weißen cerhaltigen Niederschlages, der ungenaue Ergebnisse verursacht, zu verhindern. Andererseits wird das Methanol langsamer oxydiert, wenn man die Salpetersäurekonzentration darüber hinaus wesentlich erhöht. Aus diesen Gründen wählten die Verf. eine Konzentration von etwa 1,4 normal. Da Cer(IV)-nitrat beim Erhitzen mit Wasser etwas Sauerstoff entwickelt, muß man für den anzuwendenden Überschuß einen Blindwert ohne Methanol bestimmen und berücksichtigen. Auch bei großem Ce^{4+}-Überschuß wird Methanol nicht weiter als bis zu Ameisensäure oxydiert. Essigsäure wird von Ce^{4+} ebenfalls nicht angegriffen, wohl aber werden Aldehyde, Ketone und andere Alkohole oxydiert. *Ausführung.* In einem Kolben mit Schliffstopfen vermischt man eine 10—40 mg Methanol enthaltende Probe für je 5 ml mit 1 ml 8 n Salpetersäure, gibt 50 ml 0,1 n Cer(IV)-nitratlösung in 1,4 n Salpetersäure hinzu, setzt ein Luftkühlrohr auf und erhitzt 10 min in siedendem Wasser. Nach dem Abkühlen in fließendem Wasser versetzt man mit 10 ml 6 n Schwefelsäure und 3 Tropfen 0,01 m Osmiumtetroxydlösung und titriert den Ce^{4+}-Überschuß mit 0,1 n Arsenitlösung in Gegenwart von o-Phenanthrolinindicator zurück.

F. Neumann.

N-Oxyde von Chinin, Brucin und Codein. *Die Infrarotabsorption dieser Stoffe* wurde von G. Biglino und E. Borello[3] in bezug auf die Möglichkeit der Verwertung zu analytischen Bestimmungen untersucht. Die Absorptionsspektren wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer IR 2 S mit Kaliumbromidoptik im Bereich von 2 bis 25 μ aufgenommen. Die Durchlässigkeit in Prozenten wurde auf Luft bezogen. Alle Substanzen wurden im festen Zustand in Form eines Films gemessen, der

[1] J. Indian chem. Soc. **30**, 223—224 (1953). Hindu Univ., Banaras (Indien).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 822—823 (1953). Univ. Stanford, Calif. (USA).
[3] Ann. Chimica **43**, 99—103 (1953). Univ. Turin.

durch Verdampfen der äthanolischen Lösung der freien Base auf einem Kaliumbromidplättchen hergestellt wurde. Die Filmdicke wurde nicht bestimmt. Die Streuung der Strahlung durch den Film kann vernachlässigt werden. Für analytische Zwecke benutzbar sind die Wellenlängen 9,68 und 13,2 μ für *Chinin* und 9,43 und 12,8 μ für *Genochinin*. Bemerkenswert ist, daß die Extinktionskoeffizienten der vorgenannten Absorptionsbanden von Genochinin kleiner sind, als die des Chinins für die entsprechenden Maxima, so daß es möglich ist, Chinin im Genochinin, ein geeignetes Lösungsmittel vorausgesetzt, zu ermitteln, aber nicht umgekehrt. *Codein* kann neben seinem N-Oxyd bestimmt werden. *Brucin* und *Genobrucin* können dagegen auf Grund der Infrarotabsorption analytisch nicht bestimmt werden, da die in Betracht kommenden Absorptionsmaxima zu wenig intensiv sind.

Chinolin- und Strychnin-N-oxyd (Genostrychnin) bestimmt G. Biglino[1] auf Grund der Farbschwächung von Titan(III)-chloridlösung. Im Bereich des Absorptionsmaximums dieser Lösung (510 mμ) ist die Farbschwächung proportional der Menge des anwesenden N-Oxydes, die Eichkurve ist also eine Gerade. Die Umsetzung der N-Oxyde mit $TiCl_3$ ist in 22—24 Std quantitativ. — *Ausführung.* 25 bis 100 mg Genostrychnin oder 5—50 mg Chinolin-N-oxyd löst man im 50 ml-Meßkolben in 25 ml Wasser, fügt 5 ml 3 n Salzsäure sowie genau 15 ml 1,5%ige Titan(III)-chloridlösung zu und füllt mit Wasser auf. Zur Verdrängung der Luft leitet man Kohlendioxyd ein und schüttelt. Nach 20—22 Std photometriert man bei 510 mμ. Zur Darstellung der Eichkurve verfährt man in gleicher Weise mit verschiedenen bekannten Mengen der N-Oxyde. Trübungen beseitigt man vor der Messung durch Zentrifugieren. Man colorimetriert gegen Wasser und führt gleichzeitig eine Blindprobe aus.

Nach einer weiteren Mitteilung von G. Biglino[2] kann die vorstehend beschriebene Methode auch zur Bestimmung der N-Oxyde neben den entsprechenden Alkaloiden dienen. Die Methode wurde nur insofern abgeändert, als die Zeit zwischen der Bereitung der Lösungen und dem Photometrieren von 20—22 auf 28—30 Std verlängert wurde, sofern die Temperatur 15—18° C betrug. Bei Benutzung eines Thermostaten von 30° C kann die kürzere Zeit beibehalten werden. Die Extinktionswerte bei 510 mμ der N-Oxyde von Chinin und Codein für verschiedene Mengen werden mitgeteilt. Der Vergleich der in Gegenwart der entsprechenden Alkaloide gewonnenen Extinktionswerte mit jenen für die N-Oxyde allein ermittelten läßt praktische Übereinstimmung erkennen. H. Freytag.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Analytische Untersuchungsmethoden für Nahrungsmittel, die von Dez. 1951 bis Okt. 1952 veröffentlicht wurden, werden von J. R. Matchett und H. W. von Loesecke[3] zusammenfassend referiert. Ihr Bericht ist eine Fortsetzung der Übersicht über die Periode Dez. 1950 bis Nov. 1951[4] und gliedert sich in folgende Abschnitte: Bestimmung von Feuchtigkeit, Proteinen und Aminosäuren, Metall-Ionen, Fetten und Ölen, Enzymen, Vitaminen, Kohlenhydraten und organischen Säuren in

[1] Ann. Chimica **42**, 535—539 (1952). Univ. Turin.
[2] Ann. Chimica **43**, 66—68 (1953). Univ. Turin.
[3] Analyt. Chemistry **25**, 24—30 (1953). U. S. Deptm. Agricult. Washington, D. C.
[4] J. R. Matchett u. H. W. von Loesecke: Analyt. Chemistry **24**, 237 (1952).

verschiedenen Materialien. Auch über Untersuchungen von Farbe und Geschmack, Verunreinigungen und Resten von Insecticiden, die an pflanzlichen Nahrungsmitteln haften, sowie über die Trennung von Gemischen wird kurz berichtet. 206 Literaturzitate. BARBARA GRÜTTNER.

Zur Identifizierung von Stabilisatoren mit Polysaccharidcharakter schlagen M. H. EWART und R. A. CHAPMAN[1] einen Trennungsgang vor, der jedoch nur anwendbar ist, wenn die Stoffe nicht mit anderen Materialien gemischt sind. Bei der Untersuchung von Lebensmitteln ist also zunächst eine Abtrennung der Stabilisatoren oder Verdickungsmittel nach in der Literatur angegebenen Methoden notwendig, die aber von den Verf. nicht überprüft wurden. — *Arbeitsgang.* 0,25 bis 0,5 g der zu untersuchenden Substanz werden mit 1—2 ml 95%igem Alkohol benetzt und in 50 ml Wasser gelöst. *Gruppe A.* 3—5 ml der Lösung werden mit 0,25 m $CaCl_2$-Lösung versetzt. Ein gelatinöser Niederschlag zeigt *Alginate* oder entestertes *Pektin* an. Falls keine Reaktion eintritt, gibt man das gleiche Volumen 3 n Ammoniak zu. Eine leichte Trübung oder ein feiner Niederschlag weisen auf Pektin hin. Wenn eine der beiden Reaktionen positiv ausfällt, prüft man das Verhalten der Analysenlösung gegenüber 3 n Natronlauge. Sofortiges Ausflocken beim Mischen gleicher Volumina ist für Pektinstoffe — auch entesterte Pektine — charakteristisch. Alginate reagieren nicht. — *Gruppe B.* Falls Alginate oder Pektinsubstanzen nicht vorhanden sind, gibt man zu 3—5 ml der zu untersuchenden Lösung 0.3—0.5 ml gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung. Ein in der Kälte auftretender feiner Niederschlag oder eine Trübung weisen auf *Irisch-Moos* hin. Wenn sich nach 10 min langem Erhitzen im Wasserbad der Niederschlag verfärbt, liegen andere Kohlenhydrate vor. Eine Gelbfärbung ist für *Traganth* charakteristisch. *Agar-Agar* liefert eine Gelbfärbung, die über Grün nach Grau wechselt. *Methylcellulose* reagiert in der Hitze mit einer Trübung, die sich beim Abkühlen wieder löst. Gerade umgekehrt verhält sich die Stärke (Aufklaren in der Hitze). Niederschläge, die beim Schütteln mit Barythydratlösung verschwinden, bleiben außer Betracht. Wenn mit der angegebenen geringen Menge $Ba(OH)_2$-Lösung keine Reaktionen zu beobachten sind, nimmt man auf 3—5 ml Analysenlösung ein gleiches Volumen Barytwasser. Ein sofort auftretender kräftiger Niederschlag deutet auf *Carboxymethylcellulose* hin. Eine Trübung, die beim Schütteln verschwindet, ist für *Akazien-Gummi* (Robiniensamen) charakteristisch. *Karaya-Gummi* liefert nur eine feine Trübung, die sich langsam entwickelt. — *Gruppe C.* Falls keine der bisher angegebenen Reaktionen eintritt, kann es sich um *Gummi arabicum*, *Gummigutt* oder *Gelatine* handeln. Gummi arabicum gibt mit Bleiacetatlösung (20%ige Lösung, die nach dem Erhitzen zum Sieden und Abkühlen filtriert wird) einen Niederschlag. Wenn die Trübung oder der Niederschlag nur geringfügig bleiben, versetzt man die Mischung aus 3 ml Analysenlösung mit 1 ml basischer Bleiacetatlösung mit 1 ml 3 n Ammoniak. Gummigutt bildet einen Niederschlag, Gelatine reagiert nicht. Für die einzelnen Polysaccharide werden folgende *spezifischen Reaktionen* empfohlen: *Alginate und entesterte Pektine*: Mit 3 n HCl (1 ml + 5 ml Analysenlösung) entstehen Niederschläge. — *Irisch Moos*: Mit 2—3 Tropfen einer 0,5%igen wäßrigen Methylenblaulösung entsteht ein purpurgefärbter Niederschlag. *Methylcellulose*: 5 ml der Lösung dürfen mit 25 ml 95%igem Alkohol und 2—3 Tropfen gesättigter NaCl-Lösung keine Reaktion ergeben. *Agar-Agar*: Der mit Alkohol gefällte Niederschlag färbt sich mit Jodtinktur blau. *Carboxymethylcellulose*: 2 ml 1 m Kupfersulfatlösung liefern mit 5 ml der Lösung einen bläulichen Niederschlag. *Stärke*: Mit 1—2 Tropfen Jod-KJ-Lösung (0,5% Jod und 1% KJ) entsteht eine Blaufärbung. *Gelatine*: 2—3 Tropfen der Lösung reagieren mit 2 ml

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1460—1464 (1952). Food and Drug Lab., Dep. National Health and Welfare, Ottawa (Canada).

einer gesättigten Pikrinsäurelösung unter Bildung eines feinen gelben Niederschlages. *Akazien-Gummi*: 5 ml der Lösung liefern mit 1 ml einer 4%igen Boraxlösung einen gelatinösen Niederschlag. *Karaya-Gummi*: Der aus 5 ml Lösung mit Alkohol gefällte Gummi färbt sich mit Rutheniumrot rosa und quillt stark auf. J. Koch.

Für die Bestimmung von Wasser in Lebensmitteln und Drogen im Halbmikromaßstab entwickelten J. Pritzker und R. Jungkunz[1] einen Apparat, der im wesentlichen eine verkleinerte Ausführung des seinerzeit vorgeschlagenen Apparates für die Makrobestimmung ist[2]. Als Mittel zum Übertreiben dient hier wie dort Perchloräthylen. Für zuckerhaltige Lebensmittel wird die Arbeitsweise von P. Berg und S. Schmechel[3] empfohlen, bei welcher dem Material $CaCO_3$ zur Neutralisierung der Säurewirkung zugesetzt wird. O. Reichard.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Gesamtpektin in Früchten arbeiteten R. M. McCready und E. A. McComb[4] aus. Wesentlich für den Erfolg ist die Extraktion der Pektinsubstanzen aus dem Untersuchungsmaterial. *Von getrocknetem Material*, das mittels 70 Vol.-%igem Äthanol von Zuckern befreit wurde und dessen Teilchengröße 40 Maschen oder weniger entspricht, wägt man 1,0 g (mit 10—40% Pektin) in einem 250 ml-Becher ab und befeuchtet mit 95 Vol.-%igem Äthanol. Die zweiwertigen Kationen macht man mittels 200 ml 0,5%iger Versene-Lösung (Tetranatriumäthylendiamintetraacetat) unschädlich. Falls erforderlich, stellt man den pH-Wert mit n Natronlauge auf 11,5 und verseift das Pektin und die Pektinate 30 min lang bei 25° C. Hierauf säuert man mit Essigsäure das Gemisch bis zu pH 5,0 bis 5,5 an, fügt 0,1 g Pektinase (Pectinol 100 D von Röhm & Haas) hinzu, rührt etwa 1 Std. verdünnt auf 250 ml, und filtriert. Die ersten ml des Filtrats verwirft man, verdünnt weitere 2 ml auf 100 ml und verwendet 2 ml dieser Lösung zur Analyse. *Von frischen Früchten* vermischt man 25,0 g 5 min lang mit 125 ml 95 Vol.-%igem Äthanol. Man filtriert und verwirft die äthanolische, Zucker enthaltende Lösung. Die Pülpe wird zweimal mit 75 Vol.-%igem Äthanol gewaschen. Die feuchte, aber nicht nasse Pülpe bringt man in einen 250 ml-Becher, versetzt mit 200 ml 0,5%iger Versene-Lösung von pH 11,5 und verseift 30 min lang. Man verfährt dann wie oben beschrieben. *Von Gefrierorangen-Gesamtkonzentrat* säuert man 50,0 g nach dem Auftauen auf pH 2,0 an und versetzt mit dem 2,5fachen Volumen an 95%igem Äthanol. Man vermischt, zentrifugiert oder filtriert. Die zucker- und citronensäurehaltige Lösung wird verworfen und die Pülpe zweimal mit 75 Vol.-%igem Äthanol gewaschen. Hierauf verfährt man wie oben angegeben. *Den Gefrierorangensaft* taut man auf und zentrifugiert 100 g. Den trüben Saft dekantiert man ab, setzt 2% Filterhilfsmittel zu, filtriert und säuert 10 ml des klaren Safts im Zentrifugierröhrchen mit 5 Tropfen Salzsäure an. Dann fügt man 3 Vol.-Teile Äthanol zu, rührt um, zentrifugiert und verseift die Lösung. Der Niederschlag wird mit 70 Vol.-%igem Äthanol gewaschen und in 25 ml 0,05 n Natronlauge (pH 11,5) aufgelöst. Nach 30 min bei 25° C verdünnt man auf 500 ml und entnimmt davon 2 ml zur Analyse. Pektinase und Versenelösung sind in diesem Falle nicht erforderlich, da die Pektinsubstanzen bereits gelöst sind. Zur colorimetrischen Ermittlung von Anhydrouronsäure in den oben erhaltenen Extrakten kühlt man 12,0 ml konzentrierte Schwefelsäure in einem 25 × 200 mm-Kulturglas auf etwa 3° C im Eisbad, setzt 2 ml der

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 499—501 (1952).

[2] Pritzker und R. Jungkunz, Chemiker-Ztg. **53**, 603 (1929); Z. Unters. Lebensmittel **57**, 520 (1929); Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **20**, 65 (1929); vgl. diese Z. **88**, 40 (1932).

[3] Z. Unters. Lebensmittel **62**, 575 (1931); vgl. diese Z. **91**, 218 (1931).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1986—1988 (1952); West. Region. Res. Lab., Albany, Calif. (USA).

Extrakte (mit 5 –80 μg verseiftem Galacturonid oder des Polymeren) zu, vermischt gründlich und kühlt auf unter 5° C ab. Hierauf erwärmt man 10 min lang im siedenden Wasserbad, kühlt auf etwa 20° C ab, gibt 1,0 ml Carbazolreagens (0,150 g in 100 ml gereinigtem Äthanol) zu, vermischt, läßt 25 ± 5 min lang bei Raumtemperatur stehen und colorimetriert bei 520 mμ. Zur Aufstellung einer Eichkurve benutzt man Galacturonsäuremonohydrat. Die Reproduzierbarkeit wurde zu 2% gefunden. H. Freytag.

Die Bestimmung der Aromazahl bei naturreinen Apfel- und Traubensäften nach J. Koch und E. Breker[1] gründet sich auf das Prinzip, die flüchtigen, das Aroma bildenden Stoffe in Dichromat-Schwefelsäure zu oxydieren. Die dafür benötigte Menge an Oxydationsmittel, ausgedrückt in ml 0,02 n Natriumthiosulfatlösung je 2 ml Saft stellt die Aromazahl dar. In einen 180 ml-Stehkolben gibt man 6 ml einer 1%igen Kaliumdichromat-Schwefelsäure (5 g $K_2Cr_2O_7$ werden in 10 ml Wasser gelöst und mit konz. Schwefelsäure auf 500 ml aufgefüllt), pipettiert in das am Schliffstopfen befestigte Einhängegefäß (Volumen 6 ml) 2 ml des zu untersuchenden Fruchtsaftes, der vorher 12 Std bei 2° C aufbewahrt wurde und verschließt den Kolben. Ein zweites Kölbchen wird in der gleichen Weise beschickt, jedoch an Stelle des Saftes mit 2 ml Wasser. Beide Kölbchen werden genau 1 Std bei 70° C im Trockenschrank aufbewahrt. Nach Abkühlen öffnet man, spült das Einhängegefäß vorsichtig mit 50 ml Wasser ab, so daß die Säure verdünnt wird und läßt noch ½ Std im Eisschrank abkühlen. Nach Zusatz von 2 ml 5%iger Kaliumjodidlösung titriert man das unverbrauchte Kaliumdichromat mit 0,02 n Natriumthiosulfatlösung zurück. L. Acker.

Zur Schnellbestimmung von Pektinstoffen in Citrussäften modifizieren J. H. Dietz und A. H. Rouse[2] die colorimetrische Methode von S. M. Stark[3], die von W. Averill[4] auf gefrorene Citruskonzentrate angewandt wurde. Die Bestimmung beruht auf der spezifischen Hexuronsäurenreaktion mit Carbazol-Schwefelsäure nach Z. Dische[5]. Die Methode liefert ausreichend genaue Werte und erlaubt ein einfaches und rasches Arbeiten. Die Pektine werden durch Erhitzen in Alkohol gefällt und auf Grund ihrer Löslichkeiten in Wasser, 0,4%iger Natriumhexametaphosphatlösung und 0,05 n Natriumhydroxydlösung in 3 Gruppen, in hochmethoxylhaltige Pektinstoffe, in niedrigmethoxylhaltige Pektinstoffe und in Protopektin, Calcium- und Magnesiumpektat geteilt. Die Galacturonsäure wird colorimetrisch bestimmt mit Hilfe einer 0,1%igen alkoholischen Carbazollösung. Durch Herstellen einer Reihe von vergleichenden Galacturonsäurelösungen konnten die Verf. eine Standardkurve aufstellen. Als besonders störend erwies sich Fructose, in geringerem Maße Saccharose, Citronensäure, Ascorbinsäure und Glucose, da sie mit Carbazol eine rote Farbe bilden. Daher sollte, falls eine größere Empfindlichkeit gewünscht wird, statt bei 525 mμ (Beckman-Spektrophotometer Modell B) bei 500 mμ gemessen werden. Die rote Farbreaktion ist sehr empfindlich gegen Wasserzusatz. Der Endwert wird zweckmäßig als Anhydrogalacturonsäure angegeben. Die Methode lieferte bei vergleichenden Versuchen mit der Calciumpektatmethode nach M. H. Carré und D. Haynes[6] übereinstimmende Werte. Die Einzelheiten des Verfahrens mögen im Original nachgelesen werden. Doris Heiligmann.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **96**, 329—335 (1953). Lehr- u. Forsch.-Anst. f. Wein-, Obst-, Gartenbau, Geisenheim/Rh.

[2] Food Res. **18**, 169–177 (1953). Florida Citrus Exp. Stat., Lake Alfred, Flor. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **22**, 1158 (1950); vgl. diese Z. **133**, 316 (1951).

[4] Averill, W.: Dissertation Amherst, Mass. (USA). 1951.

[5] J. biol. Chemistry **167**, 189 (1947).

[6] Biochemic J. **16**, 60 (1922).

Bei der Untersuchung der künstlichen Färbung von Obsterzeugnissen durch doppelte Säulenchromatographie nach G. Jakovliv und G. Colpé[1] wird der amylalkoholische Extrakt 2mal an einer Al_2O_3-Säule chromatographiert[2]. Bei der Elution mit 30%igem Äthanol werden die künstlichen Farbstoffe abgetrennt, während die natürlichen Farbstoffe praktisch nicht eluiert werden. Man stellt sich eine 25%ige Lösung des Lebensmittels her. Zu 50 ml der unfiltrierten Lösung fügt man 10 ml 20%ige Schwefelsäure und 25 ml Isoamylalkohol. Man trennt die überstehende alkoholische Fraktion ab und erhitzt sie 1 min auf dem Wasserbad. Die erkaltete Flüssigkeit gibt man zur Reinigung auf eine Säule von Al_2O_3 von 1 cm Durchmesser und 20 cm Länge. Das Chromatogramm wird bei schnellem Durchlauf mit 10—15 ml 30%igem Äthanol eluiert. Dieses Eluat wird auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit und mit Wasser auf 10 ml gebracht. Diese gereinigte Lösung der künstlichen Farbstoffe wird nochmals mit 2 ml 20%iger Schwefelsäure versetzt und mit 10 ml Isoamylalkohol ausgeschüttelt. 5 ml dieses Extraktes werden auf eine zweite Säule aus Al_2O_3 gegossen (0,5 cm Durchmesser und 20 cm Höhe). Man entwickelt das Chromatogramm ohne Saugen, was etwa 12 Std beansprucht. In einer beigefügten Tafel ist die dabei zu erwartende Reihenfolge der wichtigsten hier in Frage kommenden Lebensmittelfarben angeführt, welche die Identifizierung erleichtert. Die Tabelle enthält gleichzeitig die bei Abwesenheit von Schwefelsäure aber sonst bei gleicher Arbeitsweise auftretenden Farbfolgen. L. Acker.

Die Analysenmethoden für Wein behandelt D. Florentin[3] in einer kurzen Übersicht, wobei insbesondere auf die Schwierigkeiten der direkten Einzelbestimmungen hingewiesen wird, da meist ganze Körperklassen vergesellschaftet vorkommen. Es ist deshalb mitunter kaum möglich, Fälschungen sicher nachzuweisen. Neben Äthylalkohol treten z. B. in größeren Mengen höhere Alkohole, Ester, Aldehyde usw. auf, die bei der üblichen Gehaltsbestimmung mittels Aräometer im Destillat ungenaue Werte veranlassen bzw. die Einhaltung genau festgelegter Bedingungen verlangen. Ähnliches gilt für die Bestimmung von schwefliger Säure, von Aldehyden, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Glycerin, für die an Hand der Literatur passende Methoden angegeben werden.

Doris Heiligmann.

Eine Apparatur zur Messung des Redoxpotentials in Weinen unter Ausschluß von Luft hat L. Deibner[4] unter Verbesserung einer früher[5] angegebenen Apparatur entwickelt. Sie gestattet nicht nur die Bestimmung des Redoxpotentials, das für die Kontrolle der Entwicklung des Weines Bedeutung besitzt, sondern gleichzeitig auch die Ermittlung der Temperatur, des pH-Wertes, sowie die Durchführung potentiometrischer Titrationen. In mehreren Abbildungen wird die umfangreiche Glasapparatur erläutert und ihre Handhabung ausführlich beschrieben. L. Acker.

Über den Nachweis von Quecksilber als Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen Gärungsessig und Syntheseessig hat C. J. van der Sluis[6] eingehende Untersuchungen angestellt. Bei den geringen Mengen an Hg, die vom Hg-Katalysator her in Syntheseessigen verbleiben können, versagen die normalen Nachweismethoden. Als einzige führte eine Methode von Feigl zum Ziele, bei der Hg schon

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **46**, 169 –171 (1953). Etablissements Ed. Materne, S.A.

[2] Vgl. G. Jakovliv und G. Colpé: Ann. Falsificat. Fraudes **45**, 354 (1952); vgl. diese Z. **140**, 140 (1953).

[3] Chim. analytique **35**, 135—137 (1953).

[4] Ann. Falsificat Fraudes **46**, 111—122 (1953). Inst. Nat., Rech. Agronom., Narbonne (Frankreich).

[5] Deibner, L.: Ann. Falsificat. Fraudes **43**, 238 (1950).

[6] Chem. Weekbl. **1953**, 65—67 [Holländisch]. Haas' Azijnfabrieken, Haarlem.

in unwägbarer Menge die Bildung von $Al(OH)_3$ an einer Al-Folie in Wasser in Gegenwart von Sauerstoff ermöglicht, das dann mit alizarinsulfonsaurem Natrium als roter Lack sichtbar gemacht wird. Man neutralisiert die zu untersuchende Essigprobe mit Lauge gegen Neutralrot. Davon werden 25 ml in eine Platinschale pipettiert und mit 5 ml kaltgesättigter Chinonlösung als Depolarisator versetzt. Man schaltet die Platinschale als Anode, einen in die Lösung hängenden Pt-Draht als Kathode und elektrolysiert 1 Std lang mit einer Taschenlampenbatterie als Stromquelle. Dann wird die Kathode mit dem darauf niedergeschlagenen Quecksilber vorsichtig aus der Flüssigkeit genommen und sorgfältig mit dest. Wasser abgespült. In einer lackierten Al-Folie oder einem lackierten Al-Deckel bringt man eine Vertiefung von etwa ½ cm Tiefe an und legt darin das Al mit einer Oberfläche von etwa 1 cm^2 mit Hilfe von Schmirgelpapier frei. Um eventuell vorhandenes $Al(OH)_3$ zu entfernen, wird mit einer 20%igen Natronlauge kurz behandelt und anschließend gut abgespült. Fettreste werden durch mehrmaliges Eintauchen in Alkohol-Äther (1:1) entfernt. In die Vertiefung bringt man nun 1 ml dest. Wasser, 1,2 ml 0,02%ige Natriumsulfatlösung und 1,2 ml gesättigte Chinonlösung. Jetzt wird wieder unter Zuhilfenahme einer Taschenlampenbatterie elektrolysiert, wobei die Al-Folie als Kathode und der Pt-Draht als Anode dienen. Dadurch schlägt sich das Hg unter Amalgambildung auf dem Al nieder. Nach 30 min wird die Folie gespült. Danach bedeckt man die freigelegte Oberfläche mit 3%igem Wasserstoffperoxyd, läßt 5 min einwirken und ersetzt dann das H_2O_2 durch eine Alizarinlösung (0,2 g alizarinsulfonsaures Na in 100 ml Wasser, dem 0,5 ml Hg-freie Essigsäure zugefügt sind). Man läßt 3 min einwirken, wobei unter dem Einfluß der schwach sauren Lösung sich mitunter Flocken in der Lösung bilden, die aber in keinem Falle ein Kriterium für die Anwesenheit von Hg sein können. Nach 3 min wiederholt man die Behandlung mit neuem Reagens und reibt nach Entfernen die Folie mit einem Lappen vorsichtig ab, wobei der aus dem Amalgam gebildete Lack haften bleibt, während die Flocken fast ganz entfernt werden. Unter dem Mikroskop sieht man bei 250facher Vergrößerung hellrote bis orangefarbene Flecken, die vom nicht ganz entfernten Reagens stammen und ziegel- bis dunkelrote Flocken, die aus dem Amalgam entstanden sind. Blindproben mit dem Reagens und dem dest. Wasser sind auszuführen. L. Acker.

Eine spezifische Farbreaktion auf Zucker zur Unterscheidung von Ketohexosen, Aldohexosen und Pentosen teilt H. Tauber[1] in Weiterentwicklung einer früher[2] von ihm gefundenen Reaktion mit. Beim Vermischen mit Aminoguanidin, Dichromat und Schwefelsäure geben die Zucker je nach ihrer Natur verschiedene Färbungen. Man stellt getrennt voneinander eine Lösung von 2,5 g Aminoguanidinsulfatmonohydrat in 100 ml Wasser und eine Mischung von 1 ml 1%iger Kaliumdichromatlösung mit 100 ml konz. Schwefelsäure her. Versetzt man dann 0,4 ml einer 0,2%igen Zuckerlösung mit 0,4 ml Aminoguanidinlösung, mischt und fügt 1 ml Dichromat-Schwefelsäurelösung hinzu, so entsteht mit Ketohexosen oder solche enthaltenden Verbindungen sofort nach dem Durchmischen eine weinrote Färbung. Mit Aldohexosen entwickelt sich innerhalb 1 min eine tiefe Blaufärbung, während mit Pentosen die Mischung innerhalb 1 min gelb wird. Der Kontrollversuch bleibt farblos. F. Neumann.

Bei der indirekten Bestimmung von Wasser in zuckerhaltigen Erzeugnissen wie Honig, Konfitüre, konz. Fruchtextrakten usw. nach J. Terrier[3] wird das Wasser

[1] Analyt. Chemistry **25**, 826 (1953). Univ. Carolina, Chapel Hill, N. C. (USA).

[2] J. biol. Chemistry **182**, 605 (1950).

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 302—307 (1953). Lab. cantonal, Genf (Schweiz).

im azeotropen Gemisch mit Alkohol unter Zuhilfenahme einer kolloiden Kieselsäure „Aerosil", die unter den Bedingungen dieses Verfahrens ein leicht trocknendes, die Verdampfung unterstützendes Gel bildet, verdampft. In ein verschließbares Wägegläschen von 8 cm Durchmesser und 3,5 cm Höhe wägt man 1 g Substanz ein. Man fügt dann 0,8 ml warmes Wasser hinzu und verrührt mit einem vorher tarierten Glasstab bis zur vollständigen Lösung der Substanz. Nach Zugabe von 40 ml Alkohol wird eine vorher getrocknete und genau gewogene Menge an Aerosil (etwa 4 g) zugegeben und mit dem Glasstab bis zur homogenen Mischung verrührt. Dann verdampft man die Alkohol-Wassermischung in einem Trockenschrank bei 65—75° C. Nach 4—5 Std sind Alkohol und Wasser verdampft. Der Glasstab wird von der anhaftenden Masse befreit und für sich gewogen. Das Wägegläschen wird dann noch 1 Std bei 75° C getrocknet und nach 1stündigem Stehen im Exsiccator gewogen. L. Acker.

Bei der Bestimmung von Stärkesirup in Marmelade ist nach L. Petersmann[1] der Verzuckerungsgrad des Stärkesirups zu berücksichtigen. Zur näheren Untersuchung wurden Reihenversuche angestellt mit stärkesirupfreier Erdbeerapfelmarmelade, die jeweils mit Stärkesirup von verschiedenem Verzuckerungsgrad (Verzuckerungsgrad = reduzierende Substanz gegenüber Fehlingscher Lösung, bezogen auf Trockensubstanz und als Glucose berechnet) versetzt wurde, und zwar erfolgte ein Zusatz in Mengen entsprechend einem Endgehalt von 5% und 12% Stärkesirup. Die Bestimmung des Stärkesirups, die nach der Methode von A. Juckenack und R. Pasternack[2] durchgeführt wurde, ergab, daß bei einem Zusatz von 12% Stärkesirup und einem Verzuckerungsgrad von 45% annähernd der theoretische Wert gefunden wurde (11,8%), bei einem niedrig verzuckerten Stärkesirup (34,5%) wurden 13,1%, bei einem hochverzuckerten Stärkesirup (53,5%) 10,9% Stärkesirup gefunden. Dagegen konnte bei Zusatz von 5% Stärkesirup bei jedem Verzuckerungsgrad annähernd der theoretische Wert erhalten werden. Da heute in der Industrie vorwiegend hochverzuckerte Stärkesirupe (Verzuckerungsgrad 50% und höher) verwendet werden, und andererseits die Methode Abweichungen aufweist infolge des nichtkonstanten Verhältnisses von Glucose und Fructose, des unterschiedlichen Gehalts an löslichem Nichtzucker und der verschiedenen Drehung der Stärkesirupe (z. B. Stärkesirup vom Verzuckerungsgrad 34,5% zeigt spez. Drehung von 153,6 Grad, Stärkesirup vom Verzuckerungsgrad 53,5% dagegen 121,8 Grad), sollte bei der Beurteilung des Stärkesirupgehaltes eine zulässige Abweichung von 3% nach oben und unten berücksichtigt werden.

Doris Heiligmann.

Zur Stärkebestimmung in Lebensmitteln untersuchten H. Hadorn und K. W. Biefer[3] die Arbeitsvorschriften des Schweizerischen Lebensmittelhandbuches. Bei der Methode nach C. Baumann und J. Grossfeld[4] (polarimetrisch in Salzsäurelösung) und der titrimetrischen nach Th. von Fellenberg[5] weichen die jeweils erhaltenen Resultate voneinander stark ab. Das Baumann-Grossfeld-Verfahren kann als allgemein gut brauchbar bezeichnet werden; zweckmäßig wird jedoch die zur Klärung benützte Phosphat-Wolframatlösung wegen der Möglichkeit einer Stärkeadsorption durch die Klärung nach Carrez ersetzt. Ein weiterer Vorteil

[1] Stärke **5**, 193—195 (1953). D. Maizena-Werke, GmbH., Hamburg.

[2] Z. Unters. Lebensmittel **8**, 10 (1904); vgl. diese Z. **45**, 364 (1906).

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 276—292 (1953). Lab. V.S.K., Basel.

[4] Z. Unters. Lebensmittel **33**, 97 (1917).

[5] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **28**, 111 (1937); vgl. diese Z. **113**, 143 (1938).

dieser Klärung ist hierbei, daß in sehr schwach saurer Lösung (0,1%ige Salzsäure) gearbeitet werden kann. Die Methode von VON FELLENBERG bedarf größerer Abänderung, da bei der Fällung mit Jodlösung je nach Stärkeart nur 88—94,5% der Stärke erfaßt werden. Es werden genaue Arbeitsvorschriften für die modifizierten Methoden nach BAUMANN-GROSSFELD und VON FELLENBERG angegeben und gleichzeitig werden die für einzelne Stärkearten (Weizen-, Reis-, Mais-, Kartoffel-, Kastanienstärke) ermittelten Faktoren mitgeteilt. Die Methode nach C. MANNICH und K. LENZ[1] (polarimetrisch in konz. Calciumchloridlösung), die zum Vergleich herangezogen wurde, liefert bei Mehlen brauchbare Resultate, versagte aber bei Gebäcken, die verkleistert sind oder lösliche Stärke enthalten (Fehler bis zu 12%) und kann daher nicht empfohlen werden, zumal sie arbeitsmäßig keine Vorteile bringt.

DORIS HEILIGMANN.

Das übliche Verfahren der Stärkebestimmung im Getreidekorn gibt nach V. A. SMIRNOV und A. I. SMIRNOVA[2] zu hohe Werte, weil das Volumen der unlöslichen Bestandteile beim Auffüllen im Meßkolben nicht berücksichtigt wird. Die Verf. empfehlen folgende Arbeitsweise zur Bestimmung der Korrektur: Man setzt zwei Proben an, eine im 100 ml-, die andere im 200 ml-Meßkolben. In beiden Kolben erwärmt man je 5 g des zu untersuchenden Materials mit 50 ml 1,124%iger Salzsäure 15 min lang auf dem Wasserbade, fällt nach dem Abkühlen die Proteine mit 2,5%iger Ammoniummolybdatlösung, füllt mit Wasser zu den Marken auf und filtriert. In den Filtraten wird der Drehungswinkel der Ebene des polarisierten Lichtes im 20 cm-Rohr gemessen. Da die absolute Menge der unlöslichen Bestandteile in beiden Kolben die gleiche ist, besteht folgende Beziehung: c_1 (1—0,01 V) = c_2(2—0,01 V), oder $V = \frac{c_1 - c_2}{0{,}01\,(c_1 - c_2)}$. Darin bedeuten c_1 und c_2 die gefundenen scheinbaren Stärkekonzentrationen in den entsprechenden Kolben in g/100 ml, V das Volumen der unlöslichen Bestandteile. Die wirkliche Konzentration der Stärke ist demnach $C = c_1$ (1—0,01 V) g/100 ml, der Prozentgehalt P in der Probe also $P = 20\,C$. Dieser Gehalt ist je nach der Art des Getreides um 0,4—1,6% kleiner als die Bestimmung ohne Berücksichtigung der unlöslichen Stoffe ergeben würde.

A. TROFIMOW.

Zur Bestimmung des Säuregrades von Mehl und Brot ist nach H. THALER und F. KIERMEIER[3] die jodometrische Säuremessung der Titration mit Alkalilauge vorzuziehen. Bei Vorlage eines Thiosulfatüberschusses werden die in Betracht kommenden schwachen organischen Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure) mit einem mittleren Fehler von 1,35 ± 0,7% erfaßt. (Bei der alkalimetrischen Titration beträgt der Fehler 2,6 ± 3,4%.) Störungen durch primäre Phosphate, Glutaminsäure oder Asparaginsäure werden durch Behandeln der Probe mit Isopropylalkohol ausgeschaltet, in welchem diese Stoffe praktisch unlöslich sind. Andere Aminosäuren, ferner Casein, Eialbumin stören nicht, nur Gelatine verursacht einen geringen Verbrauch an Thiosulfatlösung. — *Ausführung.* Man verreibt 10 g Brot mit etwa 10 ml Isopropylalkohol, überführt in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Isopropylalkohol zur Marke auf. Nach 2stündigem Stehen gießt oder filtriert man den überstehenden klaren Extrakt ab und versetzt 10—50 ml davon (Differenz zu 50 ml ist stets mit Wasser zu ergänzen) mit 25 ml Jodid-Jodatlösung, die 25 g KJ, 7,8 g KJO_3 und 26 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ im Liter enthält. Man läßt 15 min stehen,

[1] Z. Unters. Lebensmittel **40**, 1 (1920); vgl. diese Z. **74**, 461 (1928).

[2] Biochimija **17**, 646—648 (1952) [Russisch]. Inst. Nahrungsm.-Ind., Leningrad.

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **96**, 173—177 (1953). Deutsche Forsch.-Anst. f. Lebensmittelchem., München.

fügt dann einen Überschuß an 0,1 n Jodlösung (30 ml) zu und titriert den unverbrauchten Rest mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück. Kurz vor dem Titrationsende verdünnt man mit 100 ml Wasser und setzt Stärkelösung zu. Ein Blindversuch mit den Reagenzien ist gleichzeitig durchzuführen. O. Reichard.

Zur Bestimmung von Benzoylperoxyd in Mehl und Brot diskutieren R. A. Knight und D. W. Kent-Jones[1] verschiedene Methoden. Die Bestimmung nach J. R. Nicholls[2] liefert keine übereinstimmende Werte, da bei diesem Verfahren nur eine teilweise Umwandlung (10%) der Benzoesäure in Salicylsäure erfolgt, die Destillation der Benzoesäure unvollständig ist, und ferner Fehlerquellen bei der Farbreaktion auftreten können. Auch die Anwendung der Mohlerschen Reaktion (modifiziert nach E. T. Illing[3]) an Stelle der Umwandlung in Salicylsäure führt nicht zum Ziel. Dagegen empfehlen Verf. die A.O.A.C.-Methode[4], die wesentlich genauere und besser übereinstimmende Werte liefert. Das Verfahren beruht auf der quantitativen Überführung des aus der zerkleinerten (Siebmaschenweite 0,064 mm) und getrockneten Substanz (z. B. 50 g Mehl), mit Äthyläther extrahierten Benzoylperoxyds in Benzoesäure durch Reduktion mit Eisen in salzsaurer Lösung und Bestimmung der Benzoesäure nach der Mohlerschen Reaktion (Nitrieren zu m-Dinitrobenzoesäure, Reduktion mit Hydroxylamin in ammoniakalischer Lösung zu m-Diaminobenzoesäure und Messung der roten Farbe bei 510 mμ). Für jede Reihe von Bestimmungen wird eine Standardkurve aufgestellt, die man durch Untersuchung eines ungebleichten Mehles erhält. Die Methode scheint auch für die Untersuchung von Brot sehr geeignet zu sein. Der Verlust an Benzoesäure, der durch den Backprozeß entsteht, ist nach Untersuchungen der Verf. unwesentlich und beträgt höchstens 5%. Doris Heiligmann.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Wasser. A. L. Waldo und R. E. Zipf[5] führen die *Fluoridtitration in Trinkwasser und biologischem Material* mit Thoriumsalzlösung unter Verwendung von Chromazurol S als Indicator bei p_H 3,5[6] oder auch potentiometrisch mit Glaselektrode in neutraler Lösung durch. Das Verfahren ist für Trinkwasser direkt anwendbar; biologisches Material wird zuerst mit Na_2O_2 verbrannt. — *Ausführung.* 1 g KNO_3, 0,5 g Stärke und 1 Spatel (1 × 2 cm) voll Natriumperoxyd werden mit 0,5—1 g Probe in einer Parr-Bombe erhitzt. Nach dem Abkühlen löst man mit warmem Wasser und bringt alles in einen 250 ml-Claisen-Kolben, der zuvor mit Schwefelsäure-Wassergemisch 1:1 ausgespült worden war. Der Destillationsapparat wird in bekannter Art zusammengesetzt[7]. Man fügt vorsichtig 75 ml 1:1 verdünnte Schwefelsäure zur Probe und destilliert im Wasserdampfstrom bei 135° C, bis 250—300 ml Destillat

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **11**, 467—469 (1953). Lab. Dudden Hill Lane, Willesden, London, NW 10.

[2] Analyst (London) **58**, 4 (1933); vgl. diese Z. **97**, 443 (1934).

[3] Analyst (London) **57**, 224 (1932); vgl. diese Z. **94**, 57 (1933).

[4] Associat. Offic. Agricult. Chemists, Offic. Methods of Analysis, S. 205, 7. Ed., Washington 1950.

[5] J. Lab. clin. Med. **40**, 601—609 (1952). Monsanto Chem. Co., Dayton, Ohio (USA.).

[6] Vgl. u. a. H. H. Willard, und Ch. A. Horton: Analyt. Chemistry **22**, 1190 (1950); vgl. diese Z. **133**, 287 (1951).

[7] Vgl. z. B. diese Z. **136**, 50 (1952).

angefallen sind. Das Destillat wird in einem Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. 100 ml, die normalerweise etwa 0,5 mg F enthalten, werden entnommen und in einem 250 ml-ERLENMEYER-Kolben nach Zufügen von 10 Tropfen einer 0,05%igen wäßrigen Chromazurol S-Indicatorlösung und dem Einstellen des p_H-Wertes mit Ammoniak und Essigsäure auf 3,5 mit Thoriumnitratlösung titriert, bis die gelbe Lösung plötzlich rosa gefärbt wird und ein lichtblauer Niederschlag entstanden ist. Die Thoriumnitratlösung erhält man durch Auflösen von 17,5 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ in 0,05 n Essigsäure zu 1 Liter. Die essigsaure Lösung ist beständiger als die übliche wäßrige Lösung. K. BRODERSEN.

Zur Bestimmung von Chlor-Ionen in Wasser verwenden G. GAD und MARGARETE MANTHEY[1] die Titration mit Quecksilber(II)-nitratlösung. Die empfohlene Arbeitsvorschrift entspricht der von F. E. CLARKE[2] angegebenen, nur ist die Indicatorkonzentration auf 0,2 g Diphenylcarbazon und 0,02 g Bromphenolblau 100 ml Äthanol verändert. H. KURTENACKER.

Bei der Bestimmung von Ammoniak-Stickstoff in Wasser und Abwasser ist in den Standardmethoden[3] die Zugabe von 0,5 m Phosphatpuffer zur p_H-Einstellung vorgeschrieben. C. N. SAWYER[4] macht aber darauf aufmerksam, daß industrielle Abwässer so sauer oder alkalisch sein können, daß vor Zugabe des Puffers auf p_H 7 bis 8 neutralisiert werden muß. Enthält das Wasser jedoch große Mengen von Calciumsalzen, so wird auch bei dieser Arbeitsweise die Lösung zu sauer, da ein Teil des Phosphats als unlösliches Calciumphosphat ausfällt, wobei H-Ionen frei werden. Ebenso verhalten sich alle andern Kationen, die schwer lösliche tertiäre Phosphate bilden. In solchen Fällen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, erst den Phosphatpuffer zuzugeben und dann durch potentiometrische Titration den p_H-Wert 7,2 —7,6 einzustellen. G. DENK.

Bestimmt man die durch Hefe nicht vergärbaren, reduzierenden Substanzen in Melasse nach der Methode von H. PELLET und C. MULLER[5], indem man durch Aufkochen pasteurisierte Melasselösung soweit wie möglich mit Hefe vergärt und danach die restlichen reduzierenden Bestandteile mit FEHLINGscher Lösung ermittelt, so bemerkt man, wie G. M. S. DONALD, G. G. FREEMAN und M. N. CUNNINGHAM[6] fanden, nach 3—5tägigem Stehenlassen der ausgegorenen Lösung ein allmähliches weiteres Absinken des Reduktionswertes. Dies beruht darauf, daß hitzewiderstandsfähige Bakteriensporen in der Melasse das kurze Aufkochen überstehen, auskeimen und die durch Hefe nicht mehr vergärbaren reduzierenden Substanzen angreifen. Durch Druckerhitzung der Melasselösung und Verwendung von bakterienfreier Reinzuchthefe läßt sich der zweite Abfall zwar vermeiden, aber auf derart erschwerte Bedingungen kann man verzichten, wenn man durch täglich wiederholte Bestimmungen der reduzierenden Substanz den vorübergehend waagerechten Teil der Zuckerabfallkurve ermittelt. Man stellt sich beispielsweise 6 Kölb-

[1] Gas- u. Wasserfach **95**, 107—108 (1954). Bundesinstitut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene.

[2] Analyt. Chemistry **22**, 553 (1950); vgl. diese Z. **134**, 60 (1951/52).

[3] Vgl. Amer. Publ. Health Assoc., Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, New York 1946.

[4] Analyt. Chemistry **25**, 816—817 (1953). Sedgwick Lab. of Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Mass. (USA).

[5] Bull. Assoc. Chimistes Sucr., Distill. Ind. agric. France Colonies, **35**, 116 (1917); C. A. **13**, 1948 (1919).

[6] Analyst (London) **78**, 321—322 (1953). Imp. Chem. Ind. Ltd., Stevenston, Ayrshire (England).

chen mit je 14 g Melasse, 90 ml Wasser, 0,1 g Dikaliumhydrogenphosphat und 0,5 g Magnesiumsulfat her, pasteurisiert sie durch 2 min währendes Kochen, kühlt, versetzt mit je 10 g käuflicher Preßhefe und läßt bei 35° C gären. Täglich entnimmt man einen Kolben zur Restzuckerbestimmung. F. Neumann.

Um mit Hefe vergorene Lösungen vor der Restzuckerbestimmung längere Zeit (etwa 24 Std) ohne weiteren Zuckerabbau aufzubewahren, eignet sich nach G. M. S. Donald, G. G. Freeman und M. N. Cunningham[1] der bei Gärungen mit Aerobacter aerogenes bewährte[2] Zusatz von neutralem Bleiacetat nicht so gut, weil ein Teil der Hefezellen am Leben bleibt und langsame Weitergärung bewirkt. Entfernt man jedoch die Hefezellen nach dem Zusatz neutraler Bleiacetatlösung durch Filtration (5 oder 10 ml Gärlösung + 10 ml 10%ige Bleiacetatlösung mit Wasser auf 50 ml verdünnen und filtrieren) und bewahrt bei 0—5° C auf, so bleibt der Zuckergehalt 24—48 Std konstant. Die gleiche Wirkung erzielt man, ohne daß man die Hefe abfiltrieren muß, wenn man das Bleiacetat ersetzt durch wäßrige Lösungen von 0,3% Natriumäthylmercurithiosalicylat oder 2% o-Oxydiphenyl (Na-Salz) oder 2% m-Kresol (Na-Salz). F. Neumann.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Fructose und Sorbose in Gegenwart von geringen Mengen anderer Zucker untersucht F. J. T. Harris[3] die schon von D. T. Englis und J. W. Miles[4] beschriebene Reaktion zwischen Zuckern, dem Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäurereagens von O. Folin und W. J. Denis und Trinatriumphosphat. Erhitzt man das Reaktionsgemisch im siedenden Wasserbad, so entstehen mit Fructose und Sorbose gleich starke, mit allen anderen Zuckern aber viel schwächere blaue Färbungen, deren Intensität man mit Rotfiter Nr. 608 mißt. Die Farbstärke schwankt mit dem Mengenverhältnis von Folin-Denis-Reagens und Trinatriumphosphatlösung. Auch der Zeitabstand zwischen der Zugabe beider Reagenzien ist von Einfluß; das Farbmaximum erhält man bei einem Abstand von 5 min. Mit zunehmender Erhitzungszeit steigt die Farbstärke ebenfalls an, ab 10 min aber nur noch unbedeutend. Die einmal gebildete Farbe verblaßt sehr langsam; innerhalb der ersten Stunde ist sie praktisch konstant. *Ausführung.* 10 ml Analysenlösung mit 0—0,4 g Zucker vermischt man mit 5 ml Folin-Denis-Reagens (100 g Natriumwolframat + 20 g Phosphormolybdänsäure + 100 g Phosphorsäure + 700 ml Wasser 2 Std kochen und auf 1000 ml verdünnen), läßt 5 min stehen, fügt 10 ml Trinatriumphosphatlösung (190 g Salz in 1000 ml) hinzu, stellt 10 min in siedendes Wasser, verdünnt unter Kühlung auf 100 ml und colorimetriert. Die Blindbestimmung enthält 10 ml Wasser an Stelle von 10 ml Zuckerlösung. Die Ergebnisse sind auf 2% genau. F. Neumann.

Die Bestimmung von Pentosen und Hexosen nebeneinander gründen W. R. Fernell und H. K. King[5] auf folgende Reaktionen. Pentosen und Hexosen ergeben beim Erhitzen mit schwefelsaurer Orcinlösung Farbstoffe, deren Absorptionsmaximum bei 425 mμ liegt; das Maximum ist bei Pentosen größer als bei Hexosen. Verwendet man eine salzsaure Orcinlösung mit Zusatz von Eisen(III)-chlorid, so tritt bei Pentosen ein weiteres sehr hohes Absorptionsmaximum bei 660 mμ auf, wogegen mit Hexosen die Absorption an dieser Stelle sehr gering ist. Es wird also die Absorption ohne Eisenchlorid bei 425 mμ und mit Eisenchlorid bei 660 mμ gemessen

[1] Analyst (London) **78**, 320—321 (1953). Imp. Chem. Ind. Ltd., Stevenston, Ayrshire (England).

[2] Freeman, G. G., u. R. I. Morrison: Analyst (London) **71**, 511 (1946).

[3] Analyst (London) **78**, 287–290 (1953). Hanson & Son, Ltd., Toddington, Glos. (England).

[4] Analyt. Chemistry **21**, 583 (1949); vgl. diese Z. **131**, 299 (1950).

[5] Analyst (London) **78**, 80—83 (1953). Univ. Liverpool (England).

und der Gehalt an Pentosen und Hexosen einem Nomogramm entnommen. Da Verunreinigungen des Orcins den Farbton derart verändern können, daß eine Elimination durch Blindwertbestimmung ungenau wird, kristallisiert man es aus Wasser mit Zusatz von Entfärbungskohle um und entwässert das dabei erhaltene Monohydrat im Vakuumexsiccator. (Kristallwasserhaltiges Orcin würde einen hohen Blindwert ergeben.) Als Reagenzien verwendet man eine in der Kälte hergestellte Lösung von 0,2 g Orcin in 100 ml mäßig verdünnter Schwefelsäure (2 + 1) und eine Lösung von 0,4 g Orcin + 0,15 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 10 ml kaltem Wasser, die man auf 200 ml mit Salzsäure (30 g/100 ml) verdünnt. Mono- und Oligosaccharide analysiert man ohne weiteres, Polysaccharide erst nach Hydrolyse, z. B. mit n Salzsäure bei 100 °C während 4—6 Std. Zu 1 ml Analysenlösung (mit 5—25 μg Kohlenhydrat) fügt man 10 ml schwefelsaure Orcinlösung, erhitzt 15 min auf 100° C, kühlt schnell auf Zimmertemperatur und colorimetriert nach 30 min. In einem zweiten Ansatz gibt man zu 2 ml Analysenlösung (mit ebenfalls 5—25 μg Kohlenhydrat) 6 ml von dem salzsauren eisenchloridhaltigen Orcinreagens, erhitzt 20 min auf 100° C, kühlt und colorimetriert nach 30 min. Im ersten Falle ist die Färbung 6, im zweiten 2 Std beständig. F. Neumann.

Die Analyse eines Gemisches von Mono- und Oligosacchariden durch Gärung nach dem Verfahren von J. E. Stark und M. Somogyi[1] weist einige Mängel auf. Es handelt sich vor allem um die dadurch verursachte Ungenauigkeit, daß man mit der zur Vergärung von sehr wenig Zucker (höchstens 50 mg Glucose und 40 mg Maltose in 100 ml Lösung) notwendigen sehr großen Hefemenge (10 bzw. 15 g Preßhefe/100 ml) trotz vorherigem mehrfachen Waschen der Hefe mit Wasser störende Mengen von Hefekohlenhydraten hineinbringt. Daneben läßt die starke Verdünnung unvergoren gebliebener Restzucker ihre genaue Bestimmung nicht mehr zu. Schließlich wird Maltose in Gegenwart des vorgeschriebenen Acetatpuffers auch bei Benutzung frischer Hefe oft nur langsam und unvollständig abgebaut. Mit der Beseitigung dieser Mängel befassen sich S. C. Pan, L. W. Nicholson und P. Kolachov[2]. Um Glucose zu vergären, ohne dabei Maltose mitanzugreifen, muß bekanntlich der p_H-Wert über 8,4 liegen. Während der Gärung sinkt aber der p_H-Wert, und zwar um so tiefer, je mehr Glucose umzusetzen ist. Die Verf. fanden, daß man bei Vergrößerung der Glucosekonzentration von 40 auf 400 mg/100 ml den p_H-Anfangswert von 8,4 auf 9,3 erhöhen muß, um bis zum Schluß oberhalb der kritischen Grenze zu bleiben. Man muß dann außerdem (bei Verwendung von 5 g Preßhefe auf 100 ml Lösung) bei 30° C die Gärzeit von 30 auf 90 min ausdehnen, weil höhere Alkalität die Gärung verlangsamt. Zur p_H-Einstellung benutzt man eine Carbonat-Hydrogencarbonatpufferlösung (gemischt aus 80 ml m Soda- und 20 ml m Natriumhydrogencarbonatlösung) in 0,2 m Konzentration. — Um in einem Parallelansatz neben Glucose gleichzeitig auch Maltose und diese in höherer Konzentration als bisher 40 mg/100 ml, nämlich bis zu 400 mg/100 ml zu vergären, wurde das gärungsverzögernde Acetatpuffergemisch durch einen die raschere Gärung ermöglichenden Citrat-Citronensäurepuffer (0,03 m; p_H 4,8) ersetzt und damit vollständige Maltosevergärung in knapp 2 Std erzielt. Sicherheitshalber läßt man (mit 5 g Preßhefe/100 ml; 30° C) 150 min gären. Die frühere Bedingung, nur frische Backhefe zu verwenden, ist hinfällig: auch mehrere Wochen alte Hefe vergärt Glucose und Maltose in 150 min einwandfrei. Unter den Bedingungen der Maltosevergärung werden Isomaltose und Panose (Trisaccharid aus 3 Mol Glucose; entsteht durch Einwirkung von Aspergillus niger auf Maltose) nicht angegriffen, wohl aber teilweise Maltotriose, jedoch nur dann, wenn außerdem noch Maltose zugegen ist. Zur Vergärung von Isomaltose, Malto-

[1] J. biol. Chemistry **142**, 579 (1942).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 231—237 (1953). J. E. Seagram & Sons, Inc., Louisville, Ky. (USA).

triose und Panose eignen sich manche durch Vorversuche auszuwählende Brennereihefen (p_H 4,8—5,0, 30° C, 4—6 Tage, synthetisches Nährmedium mit Spurenelementen und Vitaminen nach B. H. Olson und M. J. Johnson[1]). Kleine Reste dieser Zucker (unter 1 mg 7 ml Lösung) bleiben unvergoren, weshalb man die Anfangskonzentration nicht zu gering wählen darf (mindestens 70 mg/7 ml). — Eine vollständige Analyse von Mischungen aller Zucker, wie sie z. B. in enzymatisch verzuckerter Stärke vorkommen, erfordert vier Parallelansätze zur Bestimmung (nach Säurehydrolyse) von (a) des Gesamtzuckers, (b) der Restzucker nach Vergärung der Glucose, (c) der Restzucker nach Vergärung von Glucose + Maltose und (d) der polymeren Kohlenhydrate (Dextrine) nach gemeinsamer Vergärung der Glucose, der Maltose und der Oligosaccharide. — Eine Untersuchung über die Vergärbarkeit anderer bekannter Zucker ergab Folgendes: Fructose, Rohrzucker und (zu 91%) Mannose sind gleichzeitig mit Glucose bei p_H 9,3 vergärbar, Mannose vollständig mit Maltose (p_H 4,8). Galactose erst mit den Oligosacchariden und die Pentosen (Xylose, Arabinose) sowie Milchzucker überhaupt nicht; das verschiedene Verhalten könnte zur Analyse von Gemischen dieser Zucker benutzt werden. F. Neumann.

Bei der Bestimmung von Stärke durch Säurehydrolyse und Bestimmung der dabei entstehenden Glucose kann man nach G. Gorbach und J. Turjanskyj[2] mehrere Stunden Zeit einsparen, wenn man die Hydrolyse nicht wie üblich bei etwa 100° C unter Atmosphärendruck, sondern bei 160° C unter entsprechend höherem Druck vornimmt. Die neue Methode läßt sich besonders leicht im Mikromaßstab mit den von G. Gorbach[3] entwickelten Geräten durchführen. Man wägt dazu in ein Druckspitzröhrchen eine 10—25 mg Stärke enthaltende Substanzmenge ein, gibt 2 ml 1%ige Salzsäure hinzu, verschließt und erhitzt genau 15 min auf 160° C. Unter diesen Bedingungen erreicht die Glucoseausbeute ein Maximum von durchschnittlich 91%, was später bei der Berechnung zu berücksichtigen ist (Faktor 1,0985). Nach der Hydrolyse neutralisiert man mit Natronlauge[4], verdünnt auf ungefähr 0,5% Glucosegehalt und bestimmt den Zucker nach bekannten Methoden, z. B. nach G. Gorbach und P. Schäfer[5]. F. Neumann.

Zur Bestimmung des Carboxylgehaltes von oxydierter Stärke teilen M. F. Mattisson und K. A. Legendre[6] eine Abänderung der bekannten Calciumacetatmethode und ein Verfahren zur direkten Titration der Carboxylgruppen mit Alkali mit. Bei der Calciumacetatmethode verzichten die Verf. auf eine vorherige Extraktion der Stärke mit organischen Lösungsmitteln, um Fettsäuren zu entfernen, sondern sie bestimmen den Gehalt an freier Säure ebenfalls unter Vermittlung von Calciumacetat und ziehen ihn von dem Säurewert ab, den man wie bisher mit der mit Salzsäure basenfrei gemachten Stärke erhält. Um zu starke Pufferwirkung durch das Calciumacetat zu vermeiden, läßt man statt der sonst üblichen 0,5 n nach dem Vorschlage von E. Heymann und G. Rabinov[7] und K. Wilson[8] nur eine 0,1 n Calcium-

[1] J. Bacteriol. **57**, 235 (1949).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **95**, 321—323 (1952). Techn. Hochsch. Graz.

[3] Mikrochemisches Praktikum. Graz 1949.

[4] Anmerkung des Referenten. Nach Angabe im Original soll das Hydrolysat mit 5 ml konzentrierter Natronlauge neutralisiert werden, was offensichtlich ein Druckfehler ist, da 2 ml 1%ige Salzsäure mit 5 ml konzentrierter Natronlauge eine für den Zucker schädliche, stark alkalische Mischung ergeben würden.

[5] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **95**, 165 (1952); vgl. diese Z. **139**, 444 (1953).

[6] Analyt. Chemistry **24**, 1942—1944 (1952). Clinton Foods Inc., Clinton, Iowa (USA).

[7] J. physic. Chem. **45**, 1152 (1941).

[8] Svensk Papperstidn. **51**, 45 (1948).

acetatlösung auf die Probe einwirken. *Ausführung. Calciumacetatmethode.* Je nach dem erwarteten Carboxylgehalt geht man von 0,5—5,0 g Stärke aus, schlämmt sie zur Entfernung der Kationen in 25 ml 0,1 n Salzsäure auf und läßt unter öfterem Umschütteln 30 min stehen. Man saugt auf einer Glasfritte ab und wäscht mit ammoniak- und kohlensäurefreiem Wasser chloridfrei. Die gewaschene Stärke überführt man in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 10 ml n Calciumacetatlösung hinzu, verdünnt mit Wasser (frei von NH_3 und CO_2) auf 100 ml und läßt unter wiederholtem Umschütteln 30 min stehen. Danach filtriert man in eine trockene Saugflasche und titriert 50 ml Filtrat mit 0,01—0,25 n Natronlauge potentiometrisch auf p_H 8,3. Daneben macht man eine Blindbestimmung mit Calciumacetat ohne Stärke. In einer neuen Einwaage bestimmt man ohne Entfernung der Kationen den Gehalt an freier Säure (die nicht von den Carboxylgruppen der Stärke herrührt) auf gleiche Weise mit Calciumacetat. — *Direkte Titration.* Eine Originalprobe und eine mit Salzsäure kationenfrei gemachte Einwaage der Stärke kocht man mit je 300 ml Wasser bis zur vollständigen Verkleisterung und titriert sie in der Hitze mit 0,1 n Natronlauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein. Dieses zweite Verfahren liefert praktisch dieselben Ergebnisse wie die Calciumacetatmethode, ist aber wesentlich einfacher und schneller und deshalb vorzuziehen. F. Neumann.

Zur Analyse von Phthalsäureestern der Cellulose und des Polyvinylalkohols geben C. J. Malm, L. B. Genung und W. Kuchmy[1] eine Zusammenstellung und kurze Beschreibung der gebräuchlichen Methoden. Es handelt sich hauptsächlich um die Bestimmung des Phthalsäuregehaltes. Durch direkte Titration mit Alkali der in einem passenden, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (z. B. Mischung von Aceton, Alkohol und Wasser) gelösten Probe erfaßt man die noch freie Carboxylgruppe der gebundenen Phthalsäure und die beiden Carboxylgruppen etwa beigemengter unveresterter Phthalsäure, nicht aber den durch Basen neutralisierten Anteil, der zum Teil mit dem Aschegehalt parallel geht. Unabhängig vom Bindungszustand liefert die Ultraviolettabsorption (275 mμ; Lösungsmittel Alkohol — Methylenchlorid 3 : 2) den gesamten Phthalsäuregehalt. Die Verseifung in heterogener oder homogener Lösung läßt die gebundene Phthalsäure und etwaige andere saure Gruppen, z. B. Acetylgruppen, erkennen. Unveresterte Phthalsäure kann man aus dem Material mit Äther extrahieren und bestimmen. Auch zur Ermittlung von freien Hydroxylgruppen sind bekannte Methoden anwendbar, z. B. die Veresterung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Zur Umwandlung der Prozentzahlen der Substituenten bzw. funktionellen Gruppen in Substitutionsgrade haben die Verfasser Nomogramme ausgearbeitet. F. Neumann.

Eisen in mattierter Viscose-Kunstseide bestimmen E. G. Brown und T. J. Hayes[2] mit 1,10-Phenanthrolin, wobei sie das als Mattierungsmittel anwesende Titandioxyd durch Tartrat in Lösung halten. Um das dreiwertige Eisen zum zweiwertigen zu reduzieren, eignet sich Hydroxylamin besser als das sonst benutzte, hier aber in Gegenwart von Schwefelsäure eine störende Braunfärbung ergebende Hydrochinon. — *Ausführung.* 5 g Kunstseide werden verascht. Um die fast ausschließlich aus TiO_2 bestehende Asche in Lösung zu bringen, wendet man auf je 50 mg Asche 2 ml konzentrierte Schwefelsäure, 1 g Ammoniumsulfat und etwas Wasser an und erhitzt stark, bis unter Auftreten von Schwefelsäurenebeln eine klare, gelbe Lösung entstanden ist. Man verdünnt dann mit 2—3 ml Wasser, fügt 2 ml 25%ige Ammoniumtartratlösung, 2 ml 0,25%ige 1,10-Phenanthrolinlösung und 1 ml 10%ige

[1] Analyt. Chemistry **25**, 245—249 (1953). Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 324—329 (1952). British Enka Ltd., Liverpool (England).

Hydroxylaminlösung hinzu, stumpft die Säure bis p_H 4,0 mit verdünntem Ammoniak ab (Indicator Kongorotpapier in der Lösung), läßt eine Stunde oberhalb 20° C stehen, verdünnt auf 25 ml, kühlt auf 20° C ab und mißt die Absorption mit einem Grünfilter Nr. 604. Zur Auswertung stellt man sich eine Eichkurve mit bekannten Eisenmengen von 0—0,15 mg Fe 25 ml her. Bei höherem Eisengehalt (0,15—0,30 mg Fe) wendet man die doppelten Reagensmengen an und verdünnt auf 50 ml. Die Absorption folgt nicht genau dem LAMBERT-BEERschen Gesetz. F. NEUMANN.

Methylolgruppen in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten lassen sich nach J. I. DE JONG[1] mit Hilfe der Cyanidmethode bestimmen, die E. PFEIL und G. SCHROTH[2] für die Formaldehydbestimmung angegeben haben. Der Formaldehyd wird aus den Methylolderivaten von Harnstoff mit Lauge frei gemacht[3]. Man fügt eine etwa 1 Millimol Methylolgruppen entsprechende Probeeinwaage zu 15 ml 0,1 m Kaliumcyanidlösung und 5 ml 2 n Natronlauge. Nach 30 min neutralisiert man angenähert mit 2 n Schwefel- oder Salpetersäure, unter Verwendung einiger Tropfen einer 0,1%igen Diphenylcarbazonlösung in Methanol als Indicator. Die Farbe der Lösung wird sodann mit 0,5 n Schwefel- oder Salpetersäure nach Zugabe von 10 ml einer 10%igen wäßrigen Pyridinlösung auf Orangegelb eingestellt. Die so erhaltene Lösung titriert man mit 0,1 n Quecksilber(II)-nitratlösung bis zum Auftreten einer wenigstens 1 min lang beständigen Violettfärbung. Die Methylolgruppen wasserunlöslicher Kondensate können ebenso bestimmt werden. Die Reaktionsdauer muß aber auf 2—48 Std bei Raumtemperatur erhöht werden. H. FREYTAG.

Polymethylmethacrylate und Mischpolymerisate von Methylmethacrylat und Äthylacrylat enthalten bis zu 1% Zusätze zur Verbesserung ihrer Eigenschaften, wie Weichmacher, z. B. Dibutylphthalat, oder Ultraviolettlicht absorbierende Stoffe, die das Vergilben am Tageslicht verzögern, z. B. Stilben, oder Substanzen, die die Depolymerisation bei Verarbeitung in der Wärme einschränken sollen, z. B. Laurylmercaptan. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung solcher Verbindungen wenden J. HASLAM, S. GROSSMAN, D. C. M. SQUIRREL und S. F. LOVEDAY[4] eine Reihe an sich bekannter Methoden an. *Mercaptane* titriert man am besten amperometrisch mit Silbernitratlösung nach I. M. KOLTHOFF und W. E. HARRIS[5]. — Zur *Gesamtschwefelbestimmung* verbrennt man die gesamte organische Substanz mit komprimiertem Sauerstoff in einer Bombe und mißt die danach durch Umsetzung mit Bariumchloridlösung in Gegenwart eines Schutzkolloids entstandene Bariumsulfattrübung. Zur chemischen Identifizierung und Bestimmung anderer Zusätze trennt man diese zunächst von den Polymerisaten ab, indem man die Probe in Aceton löst und die Polymeren mit Alkohol und Wasser ausfällt; die Zusätze bleiben im Filtrat gelöst. Eine auf Zusatz von Alkali zum Filtrat sofort entstehende Gelbfärbung zeigt *2,4-Dioxybenzophenon* an. Macht man das Filtrat mit n Natronlauge alkalisch, neutralisiert nach einigen Stunden wieder mit n Salpetersäure und versetzt mit einer alkoholischen Lösung von 2,6-Dibromchinonchlorimid oder mit dem MILLONschen Reagens oder mit Eisenchloridlösung, so geben sich Phenolverbindungen wie *Phenylsalicylat* oder *Resorcinmonobenzoat* durch charakteristische Färbungen zu erkennen. — Ungesättigte und aromatische Verbindungen *(Stilben,*

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **72**, 653—654 (1953). Philips Glühlampenfabrik, Eindhoven (Holland).

[2] Diese Z. **134**, 333 (1952).

[3] J. I. DE JONG und J. DE JONGE, Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **71**, 643, 662, 890 (1952).

[4] Analyst (London) **78**, 92—106 (1953). Imperial Chemical Industries Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England).

[5] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 161 (1946).

Phenylsalicylat) kann man durch Ultraviolettspektroskopie nachweisen. — Alle qualitativen Methoden sind auch zur quantitativen Bestimmung geeignet. Bezüglich der hierzu von den Verf. angewandten Bedingungen muß auf das Original verwiesen werden. F. Neumann.

Ein einfaches Verfahren zum schnellen Abschätzen des Restfettgehaltes von Textilien beschreibt H. G. Wagner[1]. Man übergießt 5 g Textilmaterial mit 50 ml Fettlösungsmittel, z. B. Trichloräthylen, bewegt zu Anfang und am Schluß 3 min leicht und läßt dazwischen 10 min stehen, bringt dann einen Tropfen Extrakt und daneben einen Tropfen unbenutztes Lösungsmittel auf eine Mattglasscheibe und läßt eintrocknen. Das Lösungsmittel hinterläßt meist höchstens einen feinen Rand, der Extrakt hingegen einen Fleck, der je nach dem Fettgehalt des Textilmaterials die Scheibe mehr oder weniger durchsichtig macht. Durch Vergleich mit Flecken aus Textilien bzw. Lösungen bekannten Fettgehaltes kann man den Fettgehalt des untersuchten Gewebes auf $\pm$ 0,5% abschätzen. F. Neumann.

Die Rohfaserbestimmung nach dem Weender Verfahren haben G. Gorbach und H. Butscher[2] in den Mikromaßstab übertragen. Um dabei aber dieselben Rückstandswerte wir bei der Makromethode zu erhalten, mußte die Hydrolysierdauer von 30 auf 10 min verkürzt werden. Da bei rohfaserarmen Materialien, z. B. hellem Weizenmehl, die Auswaage selbst für die Mikrowaage schon zu klein ist, ersetzen die Verf. die Wägung durch die Oxydation des hauptsächlich aus Cellulose bestehenden Rückstandes mit Chromsäure. *Ausführung.* Man wägt von der staubfein gemahlenen und gut durchmischten Substanz je nach dem vermutlichen Rohfasergehalt 20—100 mg in ein Mikrospitzröhrchen[3] ein, gibt 1 ml 1,25%ige Schwefelsäure hinzu, läßt 10 min unter einem Mikrohaubenrückflußkühler[3] sieden, neutralisiert mit 30%iger Kalilauge (Indicator Methylrot oder Methylorange), fügt 1 ml 1,25%ige Kalilauge hinzu, überschichtet mit einigen Tropfen Amylalkohol und kocht weitere 10 min. Nach dem Aufschluß saugt man mit einem Filterstäbchen ab, wäscht mit Wasser, heißer 1,25%iger Schwefelsäure, wieder mit heißem Wasser und zuletzt mit einer Mischung von Alkohol und Äther (1 : 1). Bei größeren Mengen Rückstand trocknet man ihn 2 Std bei 110° C, wägt und verascht. — Zur oxydativen Bestimmung versetzt man den Rohfaserrückstand mit 0,2 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung und 0,2 ml konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt mit 3 ml Wasser, kocht 15 min und ermittelt den Dichromatüberschuß jodometrisch. 1 ml zur Oxydation verbrauchte 0,1 n Dichromatlösung entspricht 0,675 mg Rohfaser.
F. Neumann.

Über eine Methode zur Bestimmung von Linolsäure und konjugierten Diensäuren in Materialien, die *Eläostearinsäure* enthalten, berichten R. T. O'Connor, D. C. Heinzelman, F. C. Pack und R. W. Planck[4]. Es handelt sich um spektrophotometrische Messungen im ultravioletten Gebiet vor und nach Alkaliisomerisierung und um die rechnerische Auswertung der Messungen mittels einer Reihe von Gleichungen, welche die Verf. durch Abänderung bekannter Gleichungen entwickeln. Als Grundlage dienen die Gleichungen (1) % Linolsäure = 1,086 $(K'_{233}—K_{233})$[5]

[1] Melliand Textilber. **33**, 875—876 (1952). Techn. Ausschuß d. Verbandes d. Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel- u. Gerbstoffind. e.V.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **95**, 323—326 (1952). Techn. Hochsch. Graz.

[3] Gorbach, G.: Mikrochemisches Praktikum. Graz 1949.

[4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 182—186 (1953). South. Reg. Res. Lab., New Orleans, La. (USA).

[5] O'Connor, R. T., M. F. Stansbury, H. G. Damaré u. S. M. Stark jr.: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **29**, 461 (1952).

und (2) % Dienbestandteile = 0,84 (K_{233} — 0,07)[1]. Hierin bedeuten K_{233} und K'_{233} die bei 233 mμ gemessenen Extinktionskoeffizienten der Probe vor und nach der Isomerisierung in KOH-Glykol bei 170—180° C. (Die Konstanten 1,086 und 0,84 waren von B. A. Brice, M. L. Swain, S. F. Herb, P. L. Nichols jr. und R. W. Riemenschneider[2] an natürlichen Standardpräparaten ermittelt worden.) In besonderen Versuchen stellten die Verfasser fest, daß bei der Alkali-Glykolisomerisierung von Eläostearinsäure ein Verlust (Polymerisation?) von etwa 10% entsteht, daß reine β-Eläostearinsäure sich zu 12—19% in die α-Form und reine α-Eläostearinsäure sich zu 21—27% in die β-Form umlagert. Berücksichtigt man diese Verhältnisse, so gehen die Gleichungen (1) und (2) in (3) und (4) über: (3) % Linolsäure = 1,086 · ([K'_{233} — 15,8 · (% α') — 26,1 · (% β') — 19,3 · (% γ)] — [K_{233} — 13,8 · (% α) — 17,5 · (% β)]). (4) % Dienbestandteile (mit konjugierten Doppelbindungen) = 0,84 · [K_{233} — 13,8 · (% α) — 17,5 · (% β) — 0,07]. Die neu hinzugekommenen Größen bedeuten folgendes: 15,8 und 26,1 sind die Mittelwerte für die Extinktionskoeffizienten der reinen nichtisomerisierten α- und β-Eläostearinsäure bei 233 mμ im Isomerisierungsblindversuch, 13,8 und 17,5 sind die Werte derselben Konstanten in Cyclohexan. α' und β' stellen die Anteile an α- und β-Eläostearinsäure nach der Isomerisierung dar, wie sie sich aus Extinktionsmessungen bei 267,5 und 270,6 mμ unter Benutzung folgender Gleichungen ergeben: % α' = 1,774 · $K_{270,6}$ — 1,469 · $K_{267,5}$; % β' = 1,523 · $K_{267,5}$ — 1,290 · $K_{270,6}$. α und β sind dieselben Größen vor der Isomerisierung, bestimmt nach der Methode von R. T. O'Connor, D. C. Heinzelman, R. S. McKinney und F. C. Pack[3]. γ ist der während der Isomerisierung (vermutlich durch Polymerisation) verlorengehende Anteil an α- und β-Eläostearinsäure, der, obwohl keine konjugierten Trienbindungen enthaltend, doch zur Allgemeinabsorption beiträgt, und zwar bei 233 mμ mit einem Extinktionskoeffizienten von 19,3. — Schließlich kann man noch unter Benutzung der Wasserstoff-Jodzahl nach F. C. Pack, R. W. Planck und F. G. Dollear[4] den Ölsäuregehalt berechnen: % Ölsäure = 1,113 · H-J-Zahl — 2,014 · (% Linolsäure) — 3,043 · (% Eläostearinsäuren). Der Gesamtgehalt an gesättigten Fettsäuren ergibt sich dann aus der Differenz zu 95,7 — % Ölsäure — % Linolsäure — % Eläostearinsäure. — Die Anwendbarkeit der Methode ist beschränkt auf Proben, die keine nichtkonjugierten Triensäuren (Linolensäuren) enthalten. Baumwollsamenöl und Ricinusöl bekannter Zusammensetzung, die mit bestimmten Mengen von α- und β-Eläostearinsäure versetzt waren, ließen sich nach der vorgeschlagenen Methode befriedigend analysieren.

F. Neumann.

Über die Probenahme von Fetten berichtet H. Pardun[5]. Es handelt sich unter den Gemeinschaftsarbeiten der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung um eine Neubearbeitung der „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie" XIV. Die empfohlenen Methoden sind anwendbar auf die Probenahme von rohen und raffinierten tierischen und pflanzlichen Fetten sowie von Seetierölen. Im einzelnen werden die Probenahmegeräte, die Größe und Zahl der Proben und ihre Entnahmestellen in den verschiedenen Arten von Transportbehältern beschrieben.

F. Neumann.

Zur qualitativen Prüfung von Fetten teilt J. Baltes[6] Verfahren mit, die eine Neubearbeitung der „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und

[1] Brice, B. A., u. M. L. Swain: J. opt. Soc. America **35**, 532 (1945).
[2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **29**, 279 (1952).
[3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **24**, 212 (1947).
[4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **29**, 227 (1952).
[5] Fette u. Seifen **55**, 290—293 (1953). Hamburg.
[6] Fette u. Seifen **55**, 293—297 (1953). Münster (Westfalen).

Wachsindustrie" XV darstellen und auf Grund von Gemeinschaftsarbeiten der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung zur Anwendung empfohlen werden. Die Prüfungen erstrecken sich auf Folgendes: *Äußere Beschaffenheit* (Konsistenz, Geruch, Geschmack, Farbe, Transparenz, mechanische Verunreinigungen), *Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln*, *Verhalten beim Erhitzen* (Schäumen, Stoßen, Verfärben), *Verseifung mit alkoholischer Kalilauge* (etwaige Trübung beim Verdünnen mit Wasser), *freie Säuren* (organische oder anorganische), *Gehalt an Seifen, an Harzsäure* (Nachweis mit Schwefelsäure oder nach HALPHEN-GRIMALDI), *an chlorhaltigen Lösungsmitteln* (BEILSTEIN-Probe mit Kupferdrahtnetz in Bunsenflamme), *an Nickel* von Hydrierungskatalysatoren (Nachweis mit Dimethylglyoxim), *Nachweis von Pflanzenfett* (Fällung von Sterinen mit Digitonin und ihre Umsetzung zu Sterinacetaten), *Prüfung auf Polyenfettsäuren* durch Bromierung, *Nachweis von Konjuenfettsäuren* (Tetranitromethanprobe), *Prüfung auf Sesamöl* mit alkoholischer Furfurollösung, *Nachweis von Baumwollsaatöl* (Erwärmen mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff), *Prüfung auf Teesamenöl* (Reagens: Essigsäureanhydrid + Chloroform + Schwefelsäure), *Prüfung auf Ricinusöl* (Kalischmelze: Octylalkoholgeruch und Sebacinsäurekristalle) und zuletzt *Prüfung auf Sulfurolivenöl* (Nachweis von Schwefel oder Schwefelkohlenstoff mit Silberbenzoat in Olivenöl, das durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gewonnen wurde. F. NEUMANN.

Zur Bestimmung des Schaumvermögens von Waschmitteln haben H. MACHEMER, W. GRIESS und H. MUGELE[1] eine Reihe aus der Literatur bekannter Schaumentwicklungs- und meßmethoden an verschiedenen Seifen und synthetischen Waschmitteln verglichen. Die Ergebnisse verschiedenener Methoden stimmen erwartungsgemäß teils gar nicht, teils aber wenigstens größenordnungsmäßig überein. Dem im Haushalt üblichen Schaumschlagen mit der Hand in der Waschschüssel kommen im Ergebnis immerhin einige Methoden nahe, die durch mechanische Vorrichtungen die Waschmittellösung zu Schaum schlagen (Starmix, Lochscheibenmethode).
F. NEUMANN.

Zur Erkennung der Phosphate in Waschmitteln schlägt E. HEINERTH[2] vor, sie durch Ausfällen mit Methanol aus der konzentrierten Waschmittellösung in Wasser von den übrigen Bestandteilen abzutrennen und nach nochmaliger Umfällung nach bekannten Verfahren zu identifizieren. Zur Phosphatfällung eignen sich zwar auch andere mit Wasser mischbare organische Flüssigkeiten, wie Äthanol oder Aceton, aber diese sind wegen Mitfällung anderer Komponenten oder Bildung von zwei Phasen weniger geeignet. Seife, die als Gemisch ihrer Natriumsalze auch durch Methanol zum Teil mit ausfallen würde, muß man vorher durch Extraktion des trockenen Waschmittels mit reinem Methanol bei Zimmertemperatur entfernen. Die wäßrige Lösung muß soviel Natronlauge enthalten, daß die Phosphate als formal neutrale Salze vorliegen. Am Ende soll die Methanolkonzentration etwa 50 Vol.% betragen. — *Ausführung.* Man löst eine ungefähr 1 g P_2O_5 enthaltende Waschmittelmenge, höchstens aber 10 g, (nach Extraktion der Seife mit Methanol, siehe oben), in 40 ml Wasser und 10 ml 2 n Natronlauge und versetzt unter Rühren nach und nach mit 60 ml Methanol. Man kühlt das warm gewordene Gemisch und saugt das Ausgeschiedene nach 30 min langem Rühren ab, wäscht 3 mal mit Methanol, löst wieder in 48 ml Wasser + 2 ml 2 n Natronlauge, filtriert nötigenfalls und fällt erneut mit Methanol. Diese zweite Fällung trocknet man an der Luft oder im evakuierten Exsiccator. — *Nachweise. Pyrophosphat.* Man löst etwas von der Fällung in Wasser, neutralisiert mit n Salpetersäure bis zum Umschlag von Methylrot und

[1] Fette u. Seifen **54**, 769—780 (1952). Sunlicht-Ges., Mannheim.
[2] Fette u. Seifen **55**, 165—169 (1953). Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf.

versetzt mit Zinkacetatlösung. Ein Niederschlag zeigt Pyrophosphat an[1]. — *Tripolyphosphat.* Vor Anwendung der vom Verf. früher beschriebenen Methode[1] ist es zweckmäßig, vor allem dann, wenn viel mehr Pyro- als Tripolyphosphat vorliegt, möglichst viel Pyrophosphat durch Auskristallisieren aus alkalischer Lösung zu entfernen. Man löst dazu die Fällung in Wasser, und zwar für je 100 mg P_2O_5 in 2 ml, versetzt mit dem 0,44fachen Volumen etwa 13 n Natronlauge und kühlt ab. Nach etwa 1 Std saugt man vom Ausgeschiedenen ab, verdünnt das Filtrat auf das Doppelte, neutralisiert es unter Kühlung mit 2 n Salpetersäure gegen Methylrot, versetzt mit dem 0,2fachen Volumen Zinkacetatlösung und filtriert nach 30 min (öfter umrühren) den Niederschlag ab. Die Anwesenheit von mehr als 5% Tripolyphosphat im Gemisch von Tripoly- und Pyrophosphat erkennt man an den charakteristischen Kristallen von $Zn_2NaP_3O_{10} \cdot 9H_2O$ (Mikroskop). — *Polymetaphosphat* verrät sich schon dadurch, daß es der Phosphatfällung mit Methanol eine zähflüssige Beschaffenheit verleiht und leicht etwas Sulfat zurückhält. Man weist es nach z. B. durch Fällung mit Bariumchlorid bei p_H 2,3. Ist auch Sulfat vorhanden, so löst man aus dem Gemisch beider Bariumsalze auf dem Filter das des Polymetaphosphats mit heißer 2 n Salzsäure heraus und weist im Filtrat das Ba^{++} nach. — Auf *Orthophosphat* prüft man wie bekannt mit Silbernitrat. — Die genaue quantitative Bestimmung verschiedener Phosphate nebeneinander bereitet noch Schwierigkeiten. So fand der Verf. z. B., daß die sonst brauchbare Methode von B. Raistrick, F. J. Harris und E. J. Lowe[2] zur Bestimmung von Pyro- und Tripolyphosphat, das den Zinkgehalt der gemeinsamen Zinkfällung beider Phosphate zur Berechnung benutzt, dadurch unsicher wird, daß außer dem bekannten $Zn_2NaP_3O_{10} \cdot 9H_2O$ auch das bisher unbekannte natriumfreie $Zn_5(P_3O_{10})_2 \cdot 16H_2O$ mit anderem Zinkgehalt entstehen kann. Eine rasche und auf etwa 5% genaue Bestimmung der beiden Phosphate gelang dem Verfasser durch Titration des Gemisches der Na-Salze mit Säure, Säurehydrolyse der Phosphate zu Orthophosphorsäure und Titration von NaH_2PO_4 zu Na_2HPO_4 mit Natronlauge. *Ausführung.* Man löst 1 g der mit Methanol aus- und umgefällten Phosphate in Wasser und titriert mit 0,5 n Salzsäure gegen Dimethylgelb (Indicator-Vergleichslösung mit reinem Wasser), säuert mit etwa dem gleichen Volumen 2 n Salzsäure an, hydrolysiert durch 30 min langes Kochen unter Rückfluß, neutralisiert mit Natronlauge, säuert schwach an, kocht auf, kühlt ab und titriert potentiometrisch (Glaselektrode) mit 0,5 n Natronlauge von NaH_2PO_4 zu Na_2HPO_4. Das Verhältnis ml 0,5 n Salzsäure: ml 0,5 n Natronlauge ist bei reinem Pyrophosphat 1,00, bei reinem Tripolyphosphat 0,667. Berechnung: % Pyrophosphat im Gemisch = [(ml 0,5 n Salzsäure : ml 0,5 n Natronlauge) — 0,667] · 100 : 0,333. — *Pyro- neben Orthophosphat* bestimmt man, indem man das Pyrophosphat durch Ausfällung als Zinksalz abtrennt. — *Pyro- neben Polymetaphosphat* und *Polymeta- neben Tripolyphosphat* bestimmt man am besten nach W. Dewald und H. Schmidt[3], *Orthophosphat neben kondensierten Phosphaten* nach B. Wurzschmitt und R. Schuhknecht[4]. F. Neumann.

Die Bestimmung des Gehaltes von Aluminiumseife an freier Fettsäure erfolgt meist durch Acetonextraktion. Die Ergebnisse werden aber stark von den jeweiligen Bedingungen beeinflußt und sind gewöhnlich zu hoch. Nach Untersuchungen von K. J. Mysels, H. H. Pomeroy und G. H. Smith[5] ist reine Aluminiumseife in völlig wasserfreiem Aceton wohl praktisch unlöslich, aber das Handelsaceton enthält

[1] Heinerth, E.: Fette u. Seifen **53**, 31 (1951); vgl. diese Z. **137**, 395 (1952/53).
[2] Analyst (London) **76**, 230 (1951); vgl. diese Z. **135**, 376 (1952).
[3] Diese Z. **134**, 86 (1951).
[4] Angew. Chem. **52**, 714 (1939).
[5] Analyt. Chemistry **25**, 173—174 (1953). Univ. Stanford, Calif. (USA).

meistens 0,3% Wasser, das aus der Aluminiumseife hydrolytisch Fettsäure abspaltet, und zwar um so mehr, je höher die Extraktionstemperatur ist und je mehr Aceton man auf 1 g Seife anwendet. Die Verf. empfehlen daher, das Aceton vor Gebrauch sorgfältig zu trocknen, am besten mit wasserfreiem Calciumsulfat, und die Extraktion bei möglichst tiefer Temperatur durchzuführen. F. NEUMANN.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Die in der toxikologischen Praxis brauchbaren Nachweise von niederen aliphatischen Alkoholen wurden aus gerichtsmedizinischen Gründen von W. SCHWERD und C. L. GARHAMMER[1] überprüft. Hierbei ergaben sich einige Verbesserungen der Reaktion, die dem Original zu entnehmen sind. Wesentlich ist die neue Erfahrung, daß bei Fäulnis von Tierblut Alkohole gebildet werden, vorwiegend nur Äthanol, geringe Mengen Methanol und vermutlich n-Amylalkohol. H. FREYTAG.

Über den Nachweis von für sich und mit Wasserdampf flüchtigen Giften berichten H.-J. GOLDBACH und R. OPFER-SCHAUM[2]. Für den Nachweis von *Methylalkohol* (*auch neben Äthylalkohol*) bewährt sich das bereits früher[3] beschriebene Verfahren, das auf der Überführung in den *p-Brombenzoesäuremethylester* beruht. Man destilliert den angesäuerten Organbrei in üblicher Weise, erwärmt mit 10—15 ml 10%iger Natronlauge im Wasserbade auf 40—50° C, versetzt je nach dem vermuteten Methanolgehalt mit 1—5 g fein zerriebenem p-Brombenzoylchlorid und schüttelt bis zum Erkalten. Die Reaktion muß alkalisch gehalten werden. Der anisartig riechende Methylester wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Wasser alkalifrei gemacht, dann mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuumexsiccator zur Trockne eingedunstet. Nach der Reindarstellung mittels der Absaugmethode von L. KOFLER und R. WANNENMACHER[4] identifiziert man durch den Schmelzpunkt (78—80° C) und die eutektische Temperatur mit einer Testsubstanz. — *Der Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone* erfolgt nach dem „Mikrobecherverfahren" von C. GRIEBEL und F. WEISS[5] in der Modifikation von R. OPFER-SCHAUM[6]: In einem Mikrobecher (10—25 mm Höhe, 10—15 mm Weite) mit plangeschliffenem Rand wird das Untersuchungsmaterial erhitzt. Der Becher ist mit einem Objektträger bedeckt, der einen Tropfen einer gesättigten Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 15%iger Essigsäure trägt. Man beobachtet die Hydrazonbildung im Hängetropfen. Die entstandenen Kristalle werden durch eine einfache Filtrierpapiertechnik rein isoliert und schließlich durch den Mischschmelzpunkt mit Phenacetin identifiziert. — *Feste organische Gifte* schüttelt man mit peroxyd- und vinylfreiem Äther aus, entwässert die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und engt auf 1—2 ml ein. Dann tropft man die Lösung mit einer Glascapillare auf einen Hohlschliffobjektträger (40—50 mm lang, seitlich nahe am Hohlschliff abgeschnitten), der über einem Kupferring auf dem auf 50° C geheizten Mikroschmelzpunktapparat von OPFER-SCHAUM liegt. Zur Mikrosublimation steigert man die Temperatur bis auf 100° C mit einer Geschwindigkeit von 4° C/min[7]. H. FREYTAG.

[1] Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **42**, 75—90 (1953). Inst. f. gerichtl. Med. u. Kriminalistik. Univ. Erlangen.

[2] Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **42**, 241—246 (1953). Univ. Marburg/Lahn.

[3] GOLDBACH, H.-J., u. R. OPFER-SCHAUM: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **91**, 179 (1950).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1388 (1940).

[5] Mikrochemie **5**, 146 (1927); Z. Unters. Lebensmittel **47**, 438 (1924).

[6] Angew. Chem. **62**, 144 (1950).

[7] Vgl. GOLDBACH, H.-J.: Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **40**, 368 (1951); H.-J. GOLDBACH u. R. OPFER-SCHAUM: Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **40**, 433 (1951).